

2023年10月, 2024年4月入学 (October 2023 and April 2024 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)

(2023年8月24日実施 / August 24, 2023)

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 question and answer sheets including a front sheet.
- (2) Fill in your examinee's 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) You may use the provided calculator if you need.
- (7) Raise your hand if you have any questions.

2023 年 10 月, 2024 年 4 月入学 (October 2023 and April 2024 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)

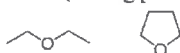
(2023 年 8 月 24 日実施 / August 24, 2023)

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

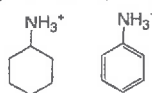
問題 1 (Problem 1) 問題用紙は 3 枚あります (three sheets for Problem 1)

1. 次の化合物または化学種の組み合わせで, 以下の性質に対しどのような違いがあるかを説明せよ。必要に応じて, 図を用いてもよい。(Explain how the compounds or chemical species in each pair are different with respect to the following properties. Figures may be added, if necessary.)

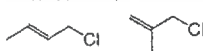
1) 沸点 (boiling point)



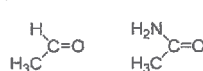
2) 酸性度 (acidity)



3) 加溶媒分解の反応速度 (reaction rate of solvolysis)



4) C=O 伸縮振動数 (C=O stretching frequency)



5) ラジカル安定性 (radical stability)



6) 安定性 (stability)



2. 1,3-ジクロロシクロヘキサンに関する以下の問いに答えよ。(Answer the following questions concerning 1,3-dichlorocyclohexane.)

1) キラルな異性体のエナンチオマーのうち, 一つの構造を描き, 不斉炭素の絶対配置を *R* または *S* で示せ。(Draw the structural formula of an enantiomer of the chiral isomers and assign the absolute configuration of asymmetric carbons as *R* or *S*.)

2) アキラルな異性体の最も安定な椅子型構造を描け。(Draw the most stable chair-conformation of the achiral isomer.)

3. 立体保持で進行し環状化合物を生成するアルケンの付加反応の例を一つ挙げ, 反応機構を描き, 反応が保持で進行する理由を説明せよ。(Give an example of addition reactions of alkenes that proceed with retention of configuration leading to cyclic products. Draw the reaction mechanism and explain the reason for that the reaction proceeds with retention of configuration.)

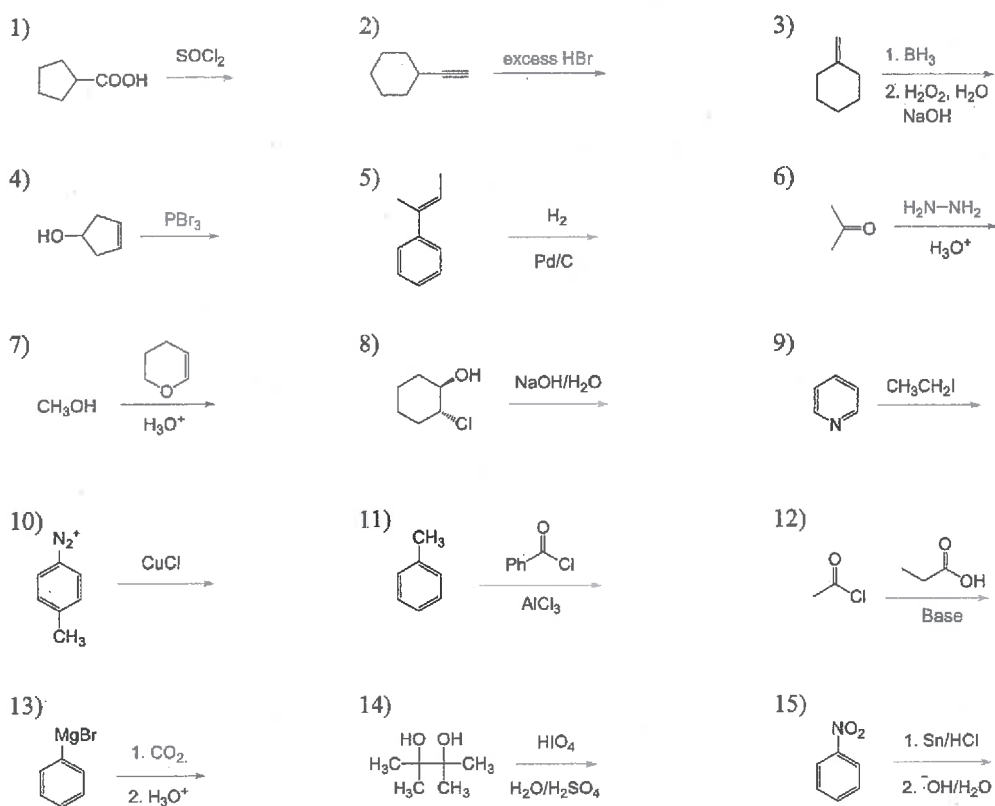
2023年10月, 2024年4月入学 (October 2023 and April 2024 Admissions)
 広島大学大学院先進理工系科学研究科博士課程前期 (一般選抜) 専門科目入学試験問題
 Graduate School of Advanced Science and Engineering (Master's Course), Hiroshima University
 Entrance Examination Booklet (General Selection)

(2023年8月24日実施 / August 24, 2023)

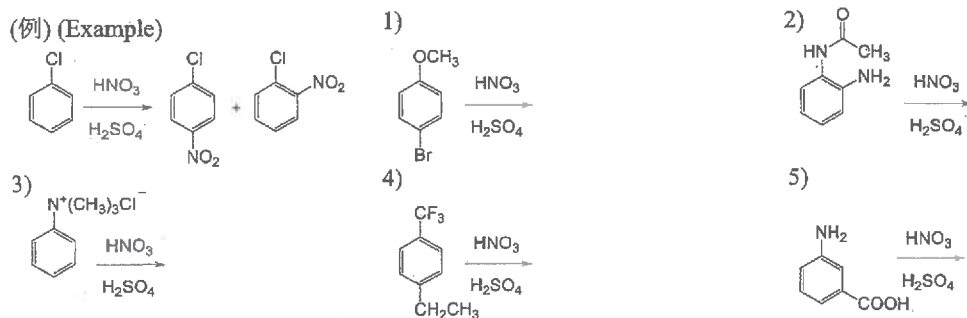
試験科目 Subject	応用化学 (専門科目I) Applied Chemistry I	プログラム Program	応用化学 (Applied Chemistry) スマートイノベーション (Smart Innovation)	受験番号 Examinee's Number	M
-----------------	-------------------------------------	------------------	--	---------------------------	---

問題1 (Problem 1) 続き (Continued)

4. 次のそれぞれ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描くこと。(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. 次のそれぞれの化合物から得られる, 主たるモノニトロ化生成物を構造式で描け。(Draw the structural formula of the major mono-nitration product(s) from each compound.)



2023 年 10 月, 2024 年 4 月入学 (October 2023 and April 2024 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)

(2023 年 8 月 24 日実施 / August 24, 2023)

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)

6. 縮合重合に関する以下の問いに答えよ。(Answer the following questions on condensation polymerization.)

1) テレフタル酸と組み合わせて直鎖状高分子が得られる化合物は、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、グリセリンのいずれであるか答えよ。また、高分子合成の化学反応式を描け。(Among ethylene glycol, ethylene glycol monomethyl ether and glycerin, which compound gives a linear polymer combined with terephthalic acid? Also, draw the chemical reaction formula of the polymer synthesis.)

化合物 (compound)	化学反応式 (chemical reaction formula)
-------------------	--------------------------------------

2) 1) において高分子量体を得るために留意すべき点を二つ、箇条書きで記せ。(Itemize two important points to obtain a high molecular-weight polymer in 1).)

1. _____ 2. _____

3) 1) において数平均分子量 (M_n) 2.00×10^4 の高分子が得られた。この高分子の数平均重合度 (x_n) と重量平均分子量 (M_w) を有効数字二桁で求めよ。(A polymer with a number average molecular weight of 2.00×10^4 was obtained in 1). Obtain the number-average polymerization degree and weight-average molecular weight of this polymer to two significant figures.)

4) 直鎖状高分子に加えて環状高分子が副生する。環状高分子の生成機構を説明せよ。(Cyclic polymers are also formed as by-products in addition to the linear polymers. Explain the formation mechanism of the cyclic polymers.)

7. エチレン、プロピレン、イソブテンの重合に関する以下の問いに答えよ。(Answer the following questions on the polymerization of ethylene, propylene and isobutene.)

1) 配位重合によりアイソタクチックポリマーを与えるモノマーはいずれであるか答えよ。また、このポリマーの構造式を描け。さらに、用いられる触媒を一つ挙げ、アイソタクチックポリマーの生成機構を説明せよ。(Which of the monomers gives an isotactic polymer by coordination polymerization? Also, draw the structural formula of the polymer. Give one of the catalysts used and explain the isospecific polymerization mechanism.)

モノマー (monomer)	ポリマーの構造式 (structural formula of polymer)	アイソ特異的重合触媒 (isospecific polymerization catalyst)
アイソ特異的重合機構 (mechanism of isospecific polymerization)		

2) ラジカル重合により高分子量体を与えるモノマーはいずれであるか答えよ。また、得られるポリマーの一次構造の特徴を述べよ。(Which of the monomers gives a high molecular-weight polymer by radical polymerization? Also, describe the primary structure of the resulting polymer.)

モノマー (monomer)	ポリマーの一次構造 (primary structure of polymer)
-------------------	---

3) カチオン重合するモノマーはどれか、その構造式を描け。また、高分子量体を得るための条件とその理由について述べよ。(Draw the structural formula of the monomer that undergoes cationic polymerization. Also, describe the condition for obtaining a high molecular-weight polymer and the reason for it.)

モノマーの構造式 (structural formula of monomer)	条件と理由 (condition and reason)
---	---------------------------------

2023年10月, 2024年4月入学 (October 2023 and April 2024 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)

(2023年8月24日実施 / August 24, 2023)

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 briefly the following terms related to thermodynamics.)
 1) ファンデルワールス方程式 (van der Waals equation) 2) 熱力学第三法則 (third law of thermodynamics)

- 3) クラペイロンの式 (Clapeyron equation) 4) 共沸混合物 (azeotrope)

2. 気体の運動論にもとづき, 300 K におけるメタン分子の根平均二乗速さを有効数字 3 桁で求めよ。ただし, メタンの分子量を 16.0 g mol^{-1} , 気体定数 $R=8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。(According to the kinetic theory of gases, calculate the root-mean-square speed of methane molecules in gas phase at 300 K to three significant figures. Use the molecular weight of methane 16.0 g mol^{-1} and the gas constant $R=8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, if needed.)

3. モル定圧熱容量 $C_{p,m}=7R/2$ の二原子分子の完全気体を 3.00 mol とし, 298 K , $2.00 \times 10^2 \text{ kPa}$ から 420 K , $8.00 \times 10^2 \text{ kPa}$ へと状態変化させたときの (系の) エントロピー変化 ΔS を求めよ。ただし, 気体定数 $R=8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。(Calculate the change in entropy ΔS (for the system) when the state of 3.00 mol diatomic perfect gas molecules, for which a constant-pressure molar heat capacity $C_{p,m}=7R/2$, is changed from 298 K and $2.00 \times 10^2 \text{ kPa}$ to 420 K and $8.00 \times 10^2 \text{ kPa}$. Use the gas constant $R=8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, if needed.)

2023年10月, 2024年4月入学 (October 2023 and April 2024 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)

(2023年8月24日実施 / August 24, 2023)

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 6.626×10^{-34} J s, アボガドロ定数は 6.022×10^{23} mol⁻¹, 電子の質量は 9.109×10^{-31} kg, 電気素量は 1.602×10^{-19} C, 光の速度は 2.998×10^8 m s⁻¹ とする。(Answer the following questions related to the quantum theory. Use the following constants, if needed: Planck constant, 6.626×10^{-34} J s; Avogadro constant, 6.022×10^{23} mol⁻¹; mass of an electron, 9.109×10^{-31} kg; elementary charge, 1.602×10^{-19} C; speed of light, 2.998×10^8 m s⁻¹.)

- 1) 波長 500 nm の光子 1 個当たりのエネルギーを計算せよ。(Calculate the energy per photon for radiation of wavelength of 500 nm.)
- 2) カリウムからの光電子放出が起こる光の波長のしきい値は 564 nm である。波長 500 nm の光を照射したときに放出される光電子の最大速度を計算せよ。(The threshold wavelength of light at which photoelectron emission occurs from potassium is 564 nm. Calculate the maximum velocity of photoelectrons emitted when irradiated with light of wavelength of 500 nm.)
- 3) ¹H³⁵Cl 分子の 3 次元の回転運動を考える。¹H と ³⁵Cl の平均結合長は 0.128 nm である。角運動量子数 $J=0$ と $J=1$ の準位間の回転エネルギー差を計算せよ。また、 $J=1$ で回転しているときの角運動量の大きさを計算せよ。(Consider the rotational motion of a ¹H³⁵Cl molecule in three dimensions. The average bond distance between ¹H and ³⁵Cl is 0.128 nm. Calculate the difference in the rotational energy between the levels with the angular momentum quantum numbers $J=0$ and $J=1$. Also, calculate the magnitude of the angular momentum when rotating at $J=1$.)

5. 次の量子論に関する語句を簡潔に説明せよ。(Explain briefly the following terms related to the quantum theory.)

- 1) ドブローイの関係式 (de Broglie relation)
- 2) 縮退 (degeneracy)

2023年10月, 2024年4月入学 (October 2023 and April 2024 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)

(2023年8月24日実施 / August 24, 2023)

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 2)

1. 次の括弧内の化学種の組み合わせのなかから, 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 (Si, TiO₂, TiN) 粉末が白色である物質 (Which is white in powder form?)
- ② (MgF₂, MgBr₂) 融点の低い物質 (Which has lower melting point?)
- ③ (H₂S, CO₂) 結合角の小さい化学種 (Which has smaller bond angle?)
- ④ (He, Ne, Ar) 第一イオン化エネルギーの最も大きい元素 (Which has the largest first ionization energy?)
- ⑤ (Li, Na, K) 電子親和力の最も小さい元素 (Which has the lowest electron affinity?)
- ⑥ (Na⁺, Mg²⁺, Al³⁺) 八面体配位において最もイオン半径の大きいイオン (In an octahedral coordination, which has the largest ionic radius?)
- ⑦ (Sc³⁺, Ti²⁺, V³⁺) 八面体配位において最もイオン半径の大きいイオン (In an octahedral coordination, which has the largest ionic radius?)
- ⑧ (Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺) 八面体配位において最もイオン半径の大きいイオン (In an octahedral coordination, which has the largest ionic radius?)
- ⑨ (LiF, CsF) 水への溶解度が高い化合物 (Which has higher solubility in water?)
- ⑩ (Cr²⁺, Mn²⁺, Fe³⁺) 高スピンの八面体配位でヤーン-テラー歪みを示すイオン (In an octahedral high spin configuration, which ion shows Jahn-Teller distortion?)
- ⑪ (Mn²⁺, Mn³⁺) 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オン (In an octahedral low spin configuration, which is more stabilized ion by obtaining a crystal field stabilization energy?)
- ⑫ (Na, Cs, Si) 電気陰性度の最も大きい元素 (Which has the highest electronegativity?)
- ⑬ (CdI₂, NiAs, MgB₂, h-BN) 層状構造でない物質 (Which does not have a layered structure?)

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) 面心立方格子の消滅則 (systematic absence for face-centered cubic lattice)
- 2) 外因性欠陥 (extrinsic defect)
- 3) ファヤンス則 (Fajans' rules)
- 4) 検量線 (calibration curve)
- 5) 共通イオン効果 (common-ion effect)

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

2023 年 10 月, 2024 年 4 月入学 (October 2023 and April 2024 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)

(2023 年 8 月 24 日実施 / August 24, 2023)

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. ジルコニア (ZrO_2) に関して, 以下の問いに答えよ。
 (Answer the following questions related to zirconia (ZrO_2)).

1) ジルコニアの格子定数はイットリアを固溶させると下表に示すように変化した。固溶前後の結晶系の名前をそれぞれ答えよ。(The lattice constant of zirconia was changed as shown in the table below when yttrium was doped in zirconia. Answer the name of each crystal system before and after doping.)

	a/nm	b/nm	c/nm	$\alpha/^\circ$	$\beta/^\circ$	$\gamma/^\circ$
Pristine ZrO_2	0.514	0.521	0.531	90.0	99.2	90.0
Y-doped ZrO_2	0.515	0.515	0.515	90.0	90.0	90.0

2) Zr の 20 mol% を Y で置換したジルコニア-イットリア固溶体の組成式 $Zr_xY_zO_2$ にあてはまる x, y, z をそれぞれ答えよ。(Answer $x, y,$ and z that apply to the compositional formula $Zr_xY_zO_2$ of zirconia-yttria solid-solution with 20 mol% Zr substituted by Y.)

3) ジルコニア-イットリア固溶体は電気伝導性を示す。この材料における電荷キャリアを答えよ。(Zirconia-yttria solid-solution is an electrical conductor. Answer the charge carrier in this material.)

4. 分子は電子対間の反発ができるだけ少なくなるような構造をとる。以下の問いに答えよ。(Molecules have structures that the repulsions between electron pairs are minimized as much as possible. Answer the following questions.)

1) この理論は何と呼ばれるか, その名称を答えよ。
 (Answer the name of this theory.)

2) この理論に基づき, 次の a)~d) の分子の形を①~⑧のなかからそれぞれ選べ。(Based on this theory, choose the shape of each of the following molecules a)~d) from ①~⑧, respectively.)

- a) XeF_6 b) $BeCl_2$ c) SF_4 d) PCl_5
- ① 直線形 (linear) ② 三方両錐形 (trigonal bipyramid)
 ③ T 字形 (T-shape) ④ 五角錐形 (pentagonal pyramidal)
 ⑤ 折れ線形 (bent) ⑥ 平面四角形 (square planar)
 ⑦ シーソー形 (seesaw) ⑧ 八面体形 (octahedral)

- a) b) c) d)

5. NH_4OH と NH_4Cl をともに 100 mmol dm^{-3} の濃度で含む水溶液が 100 mL ある。以下の問いに答えよ。ただし, 溶液はすべて標準状態 (25°C , 1 atm) にあるとし, NH_4OH の塩基解離定数 pK_b は 4.74 とする。(Answer the following questions for 100 mL of an aqueous solution containing NH_4OH and NH_4Cl both at a concentration of 100 mmol dm^{-3} . Assume that all solutions are under standard conditions (25°C , 1 atm). The base dissociation constant, pK_b , for NH_4OH is 4.74 .)

1) この水溶液の pH を求めよ。(Answer pH of this aqueous solution.)

2) この水溶液に 1.00 mol dm^{-3} HCl 水溶液を 1.00 mL 添加した後の pH を求めよ。(Answer pH after addition of 1.00 mL of 1.00 mol dm^{-3} HCl solution to this aqueous solution.)

3) この水溶液に 1.00 mol dm^{-3} NaOH 水溶液を 2.00 mL 添加した後の pH を求めよ。(Answer pH after addition of 2.00 mL of 1.00 mol dm^{-3} NaOH solution to this aqueous solution.)

6. 2 価の金属イオン M^{2+} が配位子 L と 1:1 の錯体 $[ML]^{2+}$ を形成するとき, 等量の $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ の M^{2+} を含む水溶液と $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ の L を含む水溶液を混合して得られる溶液中に存在する M^{2+} の濃度 (mol dm^{-3}) を求めよ。ただし, 溶液はすべて標準状態 (25°C , 1 atm) にあるとし, $[ML]^{2+}$ の錯形成定数 K_f を $1.00 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ とする。(The divalent metal ion M^{2+} forms a 1:1 complex $[ML]^{2+}$ with the ligand L. Answer the concentration (mol dm^{-3}) of M^{2+} present in the solution obtained by mixing an aqueous solution containing equal amounts of $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ of M^{2+} and $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ of L. Assume that all solutions are under standard conditions (25°C , 1 atm). The complexation constant, K_f , for $[ML]^{2+}$ is $1.00 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$.)