(2021年8月26日実施/August 26, 2021)

|         |                     |         |                                    |                   | L / / |
|---------|---------------------|---------|------------------------------------|-------------------|-------|
| 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)<br>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はこの表紙を含み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) 解答が書きされないときは、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) 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

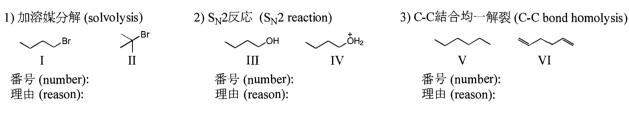
- (1) There are 8 problem and answer sheets including this front sheet.
- (2) Fill in your examinee's number in the specified positions in this front sheet and all the problem and answer sheets.
- (3) This examination booklet consists of problem sheets and answer sheets. Answer the problems in the specified positions.
- (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.

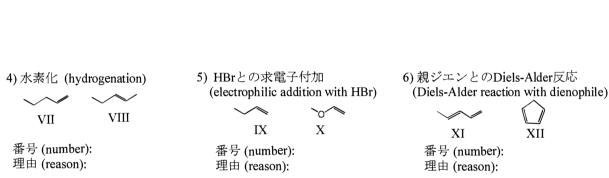
(2021年8月26日実施/August 26, 2021)

|         |                     |         |                                 |                   | <u></u> |
|---------|---------------------|---------|---------------------------------|-------------------|---------|
| 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) 問題用紙は3枚あります (three sheets for Problem 1)

1. 次の 1)~6) の反応に対し、どちらの化合物の反応性がより高いかを番号(I~XII)で記し、理由を簡単に説明せよ。必要に応じて、図を用いてもよい。(Which compound in each pair is more reactive for the reactions 1)—6)? Answer with the compound number (I–XII) and explain the reasons briefly. Figures may be added if necessary.)





2. 以下の化合物について, 最も安定ないす形配座を示せ。水素原子もすべて描くこと。また, 化合物の IUPAC 名を示せ。 (Draw the most stable chair-conformation of the following compound. All hydrogen atoms should be shown. Give the IUPAC name of the compound.)



IUPAC名 (IUPAC name):

3. メチルカチオンとメチルアニオンがそれぞれ  $sp^2$  混成と  $sp^3$  混成を持つ理由を説明せよ。必要に応じて,図を用いてもよい。 (Explain the reason why methyl cation and methyl anion possess  $sp^2$  and  $sp^3$  hybridization, respectively. Figures may be added if necessary.)

## 2021年10月, 2022年4月入学 (October 2021 and April 2022 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)

(2021年8月26日実施/August 26, 2021)

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

問題 1 (Problem 1) 続き (Continued)

4. 次に示す二つの化合物のうちどちらの化合物が強い酸であるかを記号(A または B)で記し、共役塩基の共鳴構造を示し、理由を説明せよ。(Which compound is more acidic? Answer with the letter (A or B) and explain the reason using resonance structures of the conjugate bases.)

5. 次の 1)~16) の反応における有機の主生成物を化学式で示せ。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 structural formula of the major organic product in the following reactions 1)—16). Show the stereochemistry if necessary. When enantiomers are formed, draw only one of them.).

### 2021 年 10 月, 2022 年 4 月入学(October 2021 and April 2022 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)

(2021年8月26日実施/August 26, 2021)

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

問題 1 (Problem 1) 続き (Continued)

- 6. ナイロン 66 の製造に関する以下の問いに答えよ。(Answer the following questions on the production of nylon 66.)
- 1) ナイロン塩からナイロン 66 を合成する化学反応式を示せ。(Draw the chemical equation for the synthesis of nylon 66 from the nylon salt.)
- 2) ナイロン塩を原料とする理由を記せ。(Describe the reason why the nylon salt is used as a starting material.)
- 3) ナイロン塩とともに少量の酢酸が添加される。ナイロン 66 の製造における酢酸の役割を述べよ。(A small amount of acetic acid is added with the nylon salt. Describe the role of acetic acid in the production of nylon 66.)
- 7. ポリエステルの合成に関する以下の問いに答えよ。(Answer the following questions on the synthesis of polyester.)
- 1) 縮合重合 (重縮合) による高分子合成では,一般にポリエステルの方がポリアミドに比べ高分子量体が得られにくい。 HOOC-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OH からポリエステルを合成する化学反応式を用いて,その理由を説明せよ。(In the condensation polymerization, high molecular weight polyesters are difficult to be obtained compared to polyamides. Explain the reason using the chemical equation of the polyester synthesis from HOOC-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OH.)
- 2) 縮合重合以外の方法で合成されているポリエステルの例を一つ挙げ名称を記すとともに、その合成方法について化 学反応式を用いて説明せよ。(Give an example of polyester which is synthesized by a method other than condensation polymerization and explain the synthetic method using chemical equations.)
- 8. ポリプロピレンに関する次の間に答えよ。(Answer the following questions on polypropylene.)
- 1) ポリプロピレンでは、隣り合うメチル基の相対配置によりジアステレオマーが存在する。プロピレン三連子のジアステレオマーをすべて示し、それらの名称を記せ。(Polypropylene possesses diastereomers depending on the configuration of neighboring methyl groups. Draw all the diastereomers of propylene triad and give their names.)
- 2) 1)の答えの構造からなるポリプロピレンのうち、工業的に最も重要なものはどれか。また、その理由について述べよ。 (Indicate the industrially most important polypropylene among those composed of the structures drawn in 1) and explain the reasons.)

(2021年8月26日実施/August 26, 2021)

|   |                  |  | 2021   0/1/20 1//4/       | _ / 1 x t - 5 t - |
|---|------------------|--|---------------------------|---|
| 試験科目 応用化学(専門科目 I )<br>Subject Applied Chemistry I | プログラム<br>Program | 応用化学<br>(Applied Chemistry)<br>スマートイノベーション<br>(Smart Innovation) | 受験番号<br>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 technical terms related to thermodynamics.)
- 1) 熱力学第一法則 (first law of thermodynamics)
- 2) 気体分子の根平均二乗速さ (root mean square speed of gaseous molecule)
- 3) 標準生成エンタルピー (standard enthalpy of formation)
- 4) 化学ポテンシャル (chemical potential)

- 5) 活量係数 (activity coefficient)
- 2. ヘリウムガス 3.00 mol を 298 K,外圧  $1.00 \times 10^2$  kPa 一定で 10.0 dm³ から 60.0 dm³ まで等温で非可逆膨張させた。この 状態変化に対する系の熱量 q,仕事 w,内部エネルギー変化量 $\Delta U$ ,エンタルピー変化量 $\Delta H$ ,エントロピー変化量 $\Delta S$ 、ヘルムホルツ自由エネルギー変化量 $\Delta A$ ,ギブズ自由エネルギー変化量 $\Delta G$ ,および外界のエントロピー変化量 $\Delta S_{\rm surr}$  はいくらか。 ただし,ヘリウムは完全気体として振る舞うものとし,気体定数  $R=8.314\,{\rm J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$  とする。(3.00 mol of helium gas expands isothermally and irreversibly at a constant external pressure of  $1.00 \times 10^2$  kPa and a temperature of 298 K from a volume of  $10.00\,{\rm m}^3$  to a volume of  $10.00\,{\rm m}^3$  Calculate the heart quantity  $10.00\,{\rm m}^3$  to a different energy  $10.00\,{\rm m}^3$  Calculate the heart quantity  $10.00\,{\rm m}^3$  to a perfect gas behavior for the helium gas, and use the gas constant  $10.00\,{\rm m}^3$  if needed.)

3.  $NH_3(g)$ の標準生成ギブズエネルギーは、298 K において-16.5 kJ  $\text{mol}^{-1}$  である。 $N_2$ ,  $H_2$ ,  $NH_3$  (いずれも完全気体とする) の分圧がそれぞれ、 $5.00\times10^2$ ,  $1.00\times10^2$ ,  $6.00\times10^2$  kPa であるとき、反応ギブズエネルギーを求めよ。また、この場合、自発的な反応の向きはどうなるか。ただし、気体定数  $R=8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  とする。(The standard Gibbs energy of formation of  $NH_3(g)$  is -16.5 kJ  $\text{mol}^{-1}$  at 298 K. Calculate the reaction Gibbs energy when the partial pressures of the  $N_2$ ,  $H_2$ , and  $NH_3$  (treated as perfect gases) are  $5.00\times10^2$ ,  $1.00\times10^2$ , and  $6.00\times10^2 \text{ kPa}$ , respectively. What is the spontaneous direction of the reaction in this case? Use the gas constant  $R=8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , if needed.)

## 2021 年 10 月,2022 年 4 月入学(October 2021 and April 2022 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)

(2021年8月26日実施/August 26, 2021)

|                 |                                     |                  | , v  | 0 / 4 _ 0 / 1 / 4/4       | <u> </u> |
|-----------------|-------------------------------------|------------------|--|---------------------------|----------|
| 試験科目<br>Subject | 応用化学(専門科目 I)<br>Applied Chemistry I | プログラム<br>Program | 応用化学<br>(Applied Chemistry)<br>スマートイノベーション | 受験番号<br>Examinee's Number | M        |
|                 |                                     |                  | (Smart Innovation)                         |                           |          |

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  $6.626\times10^{-34}\,\mathrm{J}\,\mathrm{s}$ 、アボガドロ定数は  $6.022\times10^{23}\,\mathrm{mol}^{-1}$ 、電子の質量は  $9.109\times10^{-31}\,\mathrm{kg}$ 、電気素量は  $1.602\times10^{-19}\,\mathrm{C}$ 、光の速度は  $2.998\times10^8\,\mathrm{m}\,\mathrm{s}^{-1}$ とする。 (Answer the following questions related to the quantum theory. Use the following constants, if needed: Planck constant,  $6.626\times10^{-34}\,\mathrm{J}\,\mathrm{s}$ ; Avogadro constant,  $6.022\times10^{23}\,\mathrm{mol}^{-1}$ ; mass of an electron,  $9.109\times10^{-31}\,\mathrm{kg}$ ; elementary charge,  $1.602\times10^{-19}\,\mathrm{C}$ ; speed of light,  $2.998\times10^8\,\mathrm{m}\,\mathrm{s}^{-1}$ .)
- 1) 波長 300 nm のフォトン 1 個の当たりのエネルギーを計算せよ。(Calculate the energy per photon for radiation of wavelength of 300 nm.)
- 2) 静止状態にある電子を 1.00 V の電位差で加速したときのド ブローイ波長を計算せよ。(Calculate the de Broglie wavelength of an electron accelerated from rest through a potential difference of 1.00 V.)
- 3) <sup>35</sup>Cl<sub>2</sub>分子の振動が,力の定数が  $k = 329 \text{ N m}^{-1}$  の調和振動子と等価であるとすると,この分子の振動の零点エネルギーはいくらか計算せよ。 (Assuming that the vibrations of a <sup>35</sup>Cl<sub>2</sub> molecule are equivalent to those of a harmonic oscillator with a force constant  $k = 329 \text{ N m}^{-1}$ , calculate the zero-point energy of vibration of this molecule.)
- 4) 1 辺の長さが L の 1 次元の箱の中で量子数 n=4 の状態にある粒子が一番よく存在する位置はどこかを示せ。 (Indicate the most likely locations of a particle in a one-dimensional box of length of L in the state corresponding to quantum number n=4.)
- 5) 水素原子の最低エネルギー状態にある電子の波動関数は、以下の式であらわされる。 r は原子核からの距離で、 ao は Bohr 半径である。 (The wavefunction of an electron in the lowest energy state of a hydrogen atom is expressed by the following equation where r and ao represent the distance from the nucleus and Bohr radius, respectively.)

$$\psi = \left(1/\sqrt{\pi a_0^3}\right) e^{-r/a_0}$$

原子核から電子までの根平均二乗距離  $\checkmark^2>^{1/2}$  を計算せよ。必要であれば以下の式を用いよ。(Calculate the root mean square distance  $\checkmark^2>^{1/2}$  of the electron from the nucleus in the state of lowest energy. Use the following equation, if needed.)

$$\int_0^\infty x^n e^{-bx} = \frac{n!}{b^{n+1}}$$

### 2021年10月, 2022年4月入学 (October 2021 and April 2022 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)

(2021年8月26日実施/August 26, 2021)

| 試験科目 応用化学(専門科目 I)<br>Subject Applied Chemistry I | プログラム<br>Program | 応用化学<br>(Applied Chemistry)<br>スマートイノベーション<br>(Smart Innovation) | 受験番号<br>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. 次の括弧内の化合物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と②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 and ②.)
- ① (K, Ca, Sc) 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?)
- ② (LiF, LiI, I2) 沸点の最も低い物質 (Which has the lowest boiling point?)
- ③ (In³+, Ga³+, Ge⁴+) 半径の最も大きいイオン (Which has the largest ionic radius?)
- ④ ( N<sub>2</sub>, NO ) イオン化エネルギーの大きい化学種 (Which has larger ionization energy?)
- ⑤ (NaF, NaCl, AlBr<sub>3</sub>) 融点が最も低い物質 (Which has the lowest melting point?)
- ⑥ (Y³+, La³+, Hf⁴+) 最もイオン半径の小さいイオン (Which has the smallest ionic radius?)
- ⑦ (CH4, SF6, BF3) 結合角が一番大きな化学種 (Which has the largest bond angle?)
- ⑧ (BaSO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, MgO) 水への溶解度が最も高い化合物 (Which has the highest solubility in water?)
- ⑨ (Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup>, Ni<sup>3+</sup>) 低スピン八面体配位でヤーン テラ 一歪みを示すイオン (Which ion shows Jahn-Teller distortion in an octahedral low-spin configuration?)
- ⑩ ( Ir<sup>4+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>3+</sup>) 高スピン四面体配位より低スピン八 面体配位の方が大きな結晶場安定化エネルギー(CFSE)を 得るイオン (Select an ion of which the crystal field stabilization energy (CFSE) in octahedral low-spin configuration is larger than that in tetrahedral high-spin configuration.)
- (II) (Br, Cl, Ne) オールレッド・ロコウの電気陰性度が最も 小さい元素 (Which has the lowest electronegativity determined by Allred and Rochow?)
- ② (ZrO<sub>2</sub>, GaN, CaF<sub>2</sub>) 常温常圧で立方晶をとる物質 (Which has a cubic structure at ambient temperature and pressure?)

解答欄 (Answer column)

| 11 H IN (1 m | iswei colullii, | <b>'</b> |     |    |
|--------------|-----------------|----------|-----|----|
|              |                 | 1)       |     |    |
| 答(Answer)    | 理由(Reason)      |          |     |    |
|              |                 |          |     |    |
|              |                 | 2        |     |    |
| 答(Answer)    | 理由(Reason)      |          |     |    |
|              |                 |          |     |    |
|              |                 |          |     |    |
| 3            | 4               | ⑤        | 6   | 7  |
|              |                 |          |     |    |
|              |                 |          |     |    |
| 8            | 9               | 10       | 11) | 12 |
|              |                 |          |     |    |
|              |                 |          |     |    |

- 2. 次の語句を説明せよ. (Explain the following terms.)
- 1) 固有欠陥 (intrinsic defect)
- 2) 固体電解質 (solid electrolyte)
- 3) 結合異性 (linkage isomerism)
- 4) ガスクロマトグラフィー法 (gas chromatography method)

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 | Со | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge |
| Rb | Sr | Y  | Zr | Nb | Мо | Тс | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn |
| Cs | Ва |    | Hf | Та | W  | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb |

5) ケミカル (化学) シフト(chemical shift)

### 2021年10月, 2022年4月入学 (October 2021 and April 2022 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)

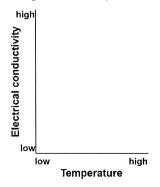
(2021年8月26日実施/August 26, 2021)

|         |                     | _ |         | · · · · · · · · · · · · · · · · · · · |                   |   |
|---------|---------------------|---|---------|---------------------------------------|-------------------|---|
| 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)<br>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. 1 族の Na, K, Rb と 2 族の Mg, Ca, Sr の第一電子親和力 とそれぞれ比較すると、いずれも2族の元素のほうが小さ い値をとる。その理由を述べよ。(Comparing the first electron affinities of Na, K, and Rb of group 1 with those of Mg, Ca, and Sr of group 2, the group 2 elements have smaller values. Answer the reason.)

- 4. プルシアンブルーは、青色顔料などに用いられてきた 物質である。次の問いに答えよ。(Prussian blue is a compound that has been used for blue pigments, etc. Answer the following questions.)
- 1) この物質の別名は、ヘキサシアノ鉄(II)酸鉄(III)である。 これを化学式で表せ。(Another name for this compound is iron(III) hexacyanoferrate(II). Give the chemical formula.)
- この物質のように、一つの化合物において構成する同 種原子が異なる酸化数の状態のものが混在している化 合物を何と呼ぶかを答えよ。(Answerthename of the group of compounds which contain an element having more than one oxidation state, as in this compound.)
- 5. 一般的な金属および半導体の電気伝導率と温度の関係 を図示し、そのようになる理由を述べよ。(Depict the relationships between electrical conductivity and temperature for both common metals and semiconductors, and explain the reasons.)



- 6. 100 mL の水道水を試料として、Mg<sup>2+</sup>と Ca<sup>2+</sup>イオンと 錯形成する試薬を十分な量加えたところ、着色した。この 溶液に 20 mM の EDTA (ethylenediaminetetraacetate) 溶液を 滴下したところ,14mLで溶液は無色になり終点となった。 また,同量の水道水に Ca2+と選択的に錯形成する試薬を十 分な量加え,同様なキレート滴定を行ったところ 10 mL で 終点となった。以下の問いに答えよ。(An excess amount of a reagent that complexed with Mg<sup>2+</sup> and Ca<sup>2+</sup> ions was added to a 100 mL of tap water, and the solution was colored. When the solution was titrated with a 20 mM (ethylenediaminetetraacetate) solution, the solution finally discolored at 14 mL. Additionally, similar chelate titration was carried out to the same amount of the tap water with the selective reagent for Ca<sup>2+</sup>ion, and the end point of the titration was at 10 mL. Answer the following questions.)
- 1) キレート滴定の原理を簡単に説明せよ (Explain the principle of the chelate titration.)
- 2) 試料溶液中の Ca<sup>2+</sup>イオン量 (mol) を求めよ。 (Calculate the amount (mol) of Ca<sup>2+</sup> ions in the sample solution.)
- 3) 試料溶液中の Mg<sup>2+</sup>イオン量 (mol) を求めよ。(Calculate the amount (mol) of Mg<sup>2+</sup> ions in the sample solution.)

(2021年8月26日実施/August 26, 2021)

| 試験科目<br>Subject | 応用化学(専門科目 II)<br>Applied Chemistry II | プログラム<br>Program | 応用化学<br>(Applied Chemistry)<br>スマートイノベーション | 受験番号<br>Examinee's Number | M |
|-----------------|---------------------------------------|------------------|--|---------------------------|---|
|                 |                                       |                  | (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はこの表紙を含み11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 11 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           | 問題1       | 問題2       | 問題3       |
|----------------|-----------|-----------|-----------|
| Problem Number | Problem 1 | Problem 2 | Problem 3 |
| 選択             |           |           |           |
| Selection      |           |           |           |

### 2021年10月, 2022年4月入学 (October 2021 and April 2022 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)

(2021年8月26日実施/August 26, 2021)

| 試験科目 応用化学(専門科目 II)<br>Subject Applied Chemistry II | Tiogram 7 | 応用化学 受験番号 Applied Chemistry) スマートイノベーション Smart Innovation) | M |
|--|-----------|--|---|
|--|-----------|--|---|

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

1. 次の原料から目的物を選択的に与える合成経路を提案せよ。各段階における適切な反応剤も示せ。 (Propose a selective synthetic route for the product from the starting material. Describe the suitable reagents in each step.)

- 2. 以下の分子式および IR, <sup>1</sup>H NMR のスペクトルデータから推定される化合物の構造を示せ。(Draw the structure of a compound giving the following molecular formula and spectral data of IR and <sup>1</sup>H NMR.)
- 1) Molecular formula: C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>BrO<sub>2</sub>

IR (cm<sup>-1</sup>): 1721

<sup>1</sup>H NMR  $\delta$  (ppm): 7.89 (2H, d), 7.55 (2H, d), 4.36 (2H, q), 1.38 (3H, t)

2) Molecular formula: C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O

IR (cm<sup>-1</sup>): 1718

¹H NMR δ (ppm): 2.58 (1H, sep), 2.14 (3H, s), 1.11 (6H, d). sep は七重線を意味する。 (sep represents septet.)

### 2021年10月,2022年4月入学(October 2021 and April 2022 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

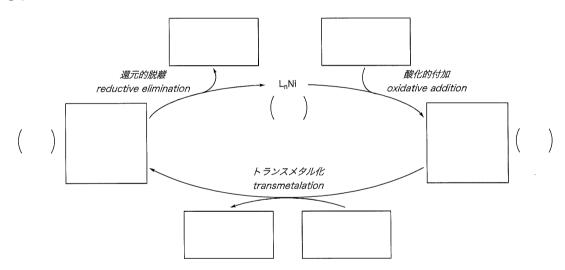
Entrance Examination Booklet (General Selection)

(2021年8月26日実施/August 26, 2021)

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

問題 1 (Problem 1) 続き (Continued)

3. 下記のニッケル錯体を触媒に用いたチエニルマグネシウムブロミドとブロモベンゼン誘導体のクロスカップリング反応によるフェニルチオフェン誘導体の合成について、以下の問いに答えよ。(Answer the following questions regarding the synthesis of a phenylthiophene derivative using a cross-coupling reaction between thienylmagnesium bromide and a bromobenzene derivative in the presence of a nickel complex as a catalyst shown below.)



- 2) このクロスカップリング反応の名称を書け。(Give the name of this cross-coupling reaction.)
- 3)トランスメタル化反応における反応機構を図示せよ。(Show the mechanism of the transmetalation reaction.)

4) ブロモベンゼン誘導体の置換基 R がエステル基およびヨウ素の場合, R が水素の場合に比べて生成物の収率は低下する。それぞれの場合について、収率が低下する理由を説明せよ。(When R in bromobenzene is ester or iodo group, the yield of the product would significantly decrease compared to when R is hydrogen. Explain the reason for each case.)

エステル基 (ester group):

ョウ素 (iodo group):

## 2021年10月,2022年4月入学(October 2021 and April 2022 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)

(2021年8月26日実施/August 26, 2021)

|         |                      |         |                                 | 2021   0 / 1 20 11 / 1 | E / I I LUE |
|---------|----------------------|---------|---------------------------------|------------------------|-------------|
| 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)

4. スチレン重合において、重合反応がラジカル、アニオンおよびカチオンのうちいずれの機構で進行しているかを判別したい。その重合系に開始剤とスチレン以外のどのような試薬を加えれば判別できるか、理由とともに答えよ。(In the styrene polymerization by radical, anionic, or cationic mechanism, what reagent(s) other than the initiator and styrene should be added to the polymerization system in order to determine the polymerization mechanism? Answer the reagent(s) with the reason.)

試薬

(reagent(s))

理由

(reason)

5. ブチルリチウム (BuLi) を開始剤とするスチレン重合における開始および成長反応を化学反応式で示せ。 (Draw the chemical equations of the initiation and propagation reactions in the styrene polymerization initiated by butyllithium (BuLi).)

開始反応

(initiation reaction)

成長反応

(propagation reaction)

6. 一般に、モノマー1( $M_1$ )とモノマー2( $M_2$ )の共重合において初期に生成する共重合体の組成( $a[M_1]/a[M_2]$ )は、各モノマーの濃度( $[M_1]$ ,  $[M_2]$ )とモノマー反応性比( $r_1$ ,  $r_2$ )を用いて式(1)で表される。これについて以下の問いに答えよ。(In general, the composition of the copolymer ( $a[M_1]/a[M_2]$ ) produced at the initial stage in the copolymerization of monomer 1 ( $M_1$ ) and monomer 2 ( $M_2$ ) can be expressed by the following equation (1) using the concentration of monomers ( $M_1$ ,  $M_2$ ) and the monomer reactivity ratios ( $m_1$ ,  $m_2$ ). Answer the following questions on this feature.)

$$\frac{d[M_{1}]}{d[M_{2}]} = \frac{[M_{1}]}{[M_{2}]} \left( \frac{r_{1}[M_{1}] + [M_{2}]}{[M_{1}] + r_{2}[M_{2}]} \right) \qquad (1)$$

$$\frac{mM_{1} + M_{1}}{mM_{1} + M_{2}} \frac{k_{11}}{k_{12}} mM_{1}M_{1} \cdot r_{1} = \frac{k_{11}}{k_{12}}$$

$$mM_{1} + M_{2} \frac{k_{12}}{k_{12}} mM_{1}M_{2} \cdot r_{1} = \frac{k_{11}}{k_{12}}$$

$$mM_{2} \cdot + M_{1} \frac{k_{21}}{k_{22}} mM_{2}M_{1} \cdot r_{2} = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

$$mM_{2} \cdot + M_{2} \frac{k_{22}}{k_{22}} mM_{2}M_{2} \cdot r_{2} = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

1)  $r_1 \approx 0$ ,  $r_2 \approx 0$  の場合に生成する共重合体の配列の特徴を答えよ。 (Answer the characteristics of the copolymer sequence formed when  $r_1 \approx 0$  and  $r_2 \approx 0$ .)

2) 生成する共重合体の組成がモノマー仕込み比( $[M_1]/[M_2]$ )と常に等しくなる  $r_1$  と  $r_2$  を答えよ。(Answer  $r_1$  and  $r_2$  where the composition of the produced copolymer is always equal to the monomer feed ratio ( $[M_1]/[M_2]$ ).)

4

(2021年8月26日実施/August 26, 2021)

|         |                      |         |                                    | -/4   //4/        | <u></u> |
|---------|----------------------|---------|------------------------------------|-------------------|---------|
| 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)<br>スマートイノベーション | Examinee's Number | M       |
|         |                      |         | (Smart Innovation)                 |                   |         |

問題 2 (Problem 2) 問題用紙は4枚あります (four sheets for Problem 2)

1. ある分解反応( $\mathbf{A} \to \mathbf{B} + \mathbf{C}$ )は, $600 \, \mathrm{K}$  で反応速度定数  $k_1 = 3.50 \times 10^{-5} \, \mathrm{s}^{-1}$  をもった一次反応である。化合物  $\mathbf{A}$  を  $600 \, \mathrm{K}$  で 2.50 時間加熱した時に,化合物  $\mathbf{A}$  のうち何パーセントが分解するかを求めよ。(A decomposition reaction,  $\mathbf{A} \to \mathbf{B} + \mathbf{C}$ , is the first-order kinetics with a rate constant  $k_1 = 3.50 \times 10^{-5} \, \mathrm{s}^{-1}$  at  $600 \, \mathrm{K}$ . What percentage of compound  $\mathbf{A}$  is decomposed by heating at  $600 \, \mathrm{K}$  for  $2.50 \, \mathrm{h}$ ?)

2. 化合物  $\bf D$  から化合物  $\bf E$  への分解反応が全体の 4 分の 1 まで完了するのは,720  $\bf K$  で 40.0 分,770  $\bf K$  で 20.0 分である。この反応の活性化エネルギーはいくらかを求めよ。また,820  $\bf K$  でこの反応の 4 分の 1 が完了するのにはどれだけ時間がかかるかを求めよ。ただし,反応はアレニウスの式に従い,反応の速度機構がそれぞれの温度で同一であると仮定し,気体定数  $R=8.31\,\rm J\,K^{-1}\,mol^{-1}$  とする。(A decomposition reaction,  $\bf D\to\bf E$ , is a quarter complete of the total composition in  $40.0\,\rm min$  at  $720\,\rm K$  and in  $20.0\,\rm min$  at  $770\,\rm K$ . Calculate the activation energy of the reaction. In addition, how long does it take to go to a quarter complete of the total composition at  $820\,\rm K$ ? Assume that the reaction follows the Arrhenius equation, and the kinetics of the reaction follows the same functional form at each temperature. Use the gas constant  $R=8.31\,\rm J\,K^{-1}\,mol^{-1}$ , if needed.)

(2021年8月26日実施/August 26, 2021)

|         |                      |         | \                                  | 2021   071 20 H703 | <u> </u> |
|---------|----------------------|---------|------------------------------------|--------------------|----------|
| 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)<br>スマートイノベーション | Examinee's Number  | M        |
|         |                      |         | (Smart Innovation)                 |                    |          |

問題2 (Problem 2) 続き (Continued)

- 3. 量子論に関する以下の問いに有効数字 3 桁で答えよ。(Answer the following questions related to the quantum theory with three significant digits.)
- 1) 水素原子の基底状態にある電子の波動関数は以下の式で表せる。ここで  $a_0$  は Bohr 半径である。(The wave function of an electron in the ground state of a hydrogen atom can be expressed by the following equation, where  $a_0$  is Bohr radius.)

$$\psi_{1s} = \left(1/\sqrt{\pi{a_0}^3}\right)e^{-r/a_0}$$

電子がBohr 半径より内側にいる確率は何%か? 必要であれば、以下の公式を用いよ。(Calculate the percentage of probability that the electron is inside the Bohr radius. If necessary, use the following formula.)

$$\int_{\alpha}^{\beta} x^2 e^{ax} dx = \left[ \frac{1}{a^3} (a^2 x^2 - 2ax + 2) e^{ax} \right]_{\alpha}^{\beta}$$

2) シクロヘキセン, 1,3-シクロヘキサジエン, ベンゼンからシクロヘキサンへの水素化エンタルピーは, それぞれ -120, -232, -206 kJ mol<sup>-1</sup> である。ベンゼンの非局在化エネルギーを求めよ。(The changes in enthalpies of hydrogenation of cyclohexene, 1,3-cyclohexadiene, and benzene to cyclohexane are -120, -232, and -206 kJ mol<sup>-1</sup>, respectively. Estimate the delocalization energy of benzene.)

(2021年8月26日実施/August 26, 2021)

|         |                      |         |                                    | 2021   071 20 H707 | E /110500000, 2021/ |
|---------|----------------------|---------|------------------------------------|--------------------|---------------------|
| 試験科目    | 応用化学(専門科目Ⅱ)          | プログラム   |                                    | 受験番号               |                     |
| Subject | Applied Chemistry II | Program | (Applied Chemistry)<br>スマートイノベーション | Examinee's Number  | M                   |
|         |                      |         | (Smart Innovation)                 |                    |                     |

問題2 (Problem 2) 続き (Continued)

4. 混成軌道の概念を用いてメタン分子の構造を説明せよ。 (Explain the structure of the methane molecule using the concept of the orbital hybridization.)

5. 水素 (H<sub>2</sub>), 塩素 (Cl<sub>2</sub>), そして塩化水素 (HCl) の結合解離エネルギーはそれぞれ 4.52, 2.51, 4.47 eV である。水素 および塩素のポーリングの電気陰性度の差を計算せよ。 (The bond dissociation energies of hydrogen (H<sub>2</sub>), chlorine (Cl<sub>2</sub>), and hydrogen chloride (HCl) are 4.52, 2.51, and 4.47 eV, respectively. Calculate the difference in the Pauling electronegativity of hydrogen and chlorine.)

### 2021年10月, 2022年4月入学(October 2021 and April 2022 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

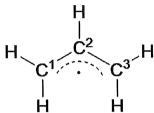
Entrance Examination Booklet (General Selection)

(2021年8月26日実施/August 26, 2021)

|                 |                                       |                  | (   | 2021 T 6 /1 20 H 5        | E / August 20, 202 |
|-----------------|---------------------------------------|------------------|---|---------------------------|--------------------|
| 試験科目<br>Subject | 応用化学(専門科目 II)<br>Applied Chemistry II | プログラム<br>Program | 応用化学 (Applied Chemistry) スマートイノベーション (Smart Innovation) | 受験番号<br>Examinee's Number | M                  |
|                 |                                       |                  | (Siliar Illiovatoli)                                    | L                         |                    |

問題2 (Problem 2) 続き (Continued)

6. ヒュッケル法を用いてアリルラジカルの電子構造について考える。(Consider the electronic structures of allyl radical using Hückel method.)



- 1) クーロン積分を α, 共鳴積分を β とする。アリルラジカルの分子軌道を求める永年方程式を示し、軌道エネルギー (ε) を求めよ。さらに軌道準位図を描き、電子配置を示せ。(The Coulomb and resonance integrals are shown in α and β, respectively. Show the secular determinant to obtain molecular orbital of allyl radical, and answer the orbital energies (ε) of allyl radical by solving secular determinant. In addition, draw orbital energy level diagram with electronic configurations.)
- 2) アリルラジカルの全π電子結合エネルギーを求めよ。(Calculate the total π-electron binding energy of allyl radical.)
- 3) アリルラジカルの分子軌道  $(\varphi_1 \sim \varphi_3)$  は原子軌道関数の線形結合 (LCAO) として以下で表される。(The molecular orbitals  $(\varphi_1 \varphi_3)$  of allyl radical are written in the following equations using linear combination of atomic orbitals (LCAO).)

$$\varphi_1 = 0.50\chi_1 + 0.71\chi_2 + 0.50\chi_3$$

$$\varphi_2 = 0.71\chi_1 - 0.71\chi_3$$

$$\varphi_3 = 0.50\chi_1 - 0.71\chi_2 + 0.50\chi_3$$

 $\varphi_1 \sim \varphi_3$  の概略図を示せ。(Draw schematics of  $\varphi_1 - \varphi_3$ .)

## 2021年10月,2022年4月入学(October 2021 and April 2022 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)

(2021年8月26日実施/August 26, 2021)

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

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

- 1. 酸化ストロンチウム SrO は立方晶の結晶構造をとり、格子定数は、a=0.516 nm である。SrO の結晶構造は、立方最密充填の陰イオンが作る八面体孔のすべてを陽イオンが占めたとみなせる。(The lattice constant of strontium oxide SrO (cubic crystal structure) is a=0.516 nm. The crystal structure of SrO consists of cubic close packed anions with the cations occupying all of the octahedral holes.)
- 1) この結晶構造の名前を答えよ。(Answer the name of this crystal structure.)
- 2) Sr と O の配位数を答えよ。(Answer the coordination numbers of Sr and O.)

Sr: C

- 3) 最も短い Sr—Sr 原子間距離を答えよ。また、Sr—O 原子間距離のうち2番目に短い距離を答えよ。(Answer the shortest Sr—Sr interatomic distance. In addition, answer the second shortest distance of interatomic Sr—O distances.)
- 4) SrO 結晶の密度を計算せよ。 Sr, O のモル質量はそれぞれ 87.6, 16.0 g mol<sup>-1</sup> とする。(Calculate the density of SrO crystal. Molar masses of Sr and O are 87.6 and 16.0 g mol<sup>-1</sup>, respectively.)
- 5) この結晶の格子のタイプを答えよ。(Answer the lattice type of this crystal structure.)
- 6)  $Cu~K\alpha$ (波長 0.154~nm) を用いてこの結晶の粉末 X 線回折を測定するとき,最も低角に現れる回折のミラー指数を答えよ。また,この回折のブラッグ角  $\theta$  を計算せよ。(When X-ray powder diffraction pattern of SrO 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. Calculate the Bragg angle  $\theta$  of this reflection.)
- 2. 次の語句を説明せよ。(Explain the following terms.)
- 1) パウリの排他原理 (Pauli exclusion principle)
- 2) 層狀複水酸化物 (layered double hydroxide)
- 3) X 線光電子分光法 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)
- 4) 熱重量分析 (thermal gravimetric analysis, TG)

# 2021年10月,2022年4月入学(October 2021 and April 2022 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)

(2021年8月26日実施/August 26, 2021)

M

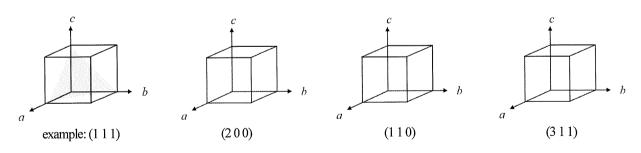
|         |                      |         |   | \                               | 2021 T 0 71 20 H 75 |
|---------|----------------------|---------|---|---------------------------------|---------------------|
| 試験科目    | 応用化学(専門科目Ⅱ)          | プログラ    |   | 応用化学                            | 受験番号                |
| Subject | Applied Chemistry II | Program | n | (Applied Chemistry) スマートイノベーション | Examinee's Number   |
|         |                      |         |   | (Smart Innovation)              |                     |

問題3 (Problem 3) 続き (Continued)

3.  $H_2O$  分子における O 原子, $NH_3$  分子における N 原子はともに  $sp^3$  混成軌道を形成する。そのため,それぞれの H-O-H 角と H-N-H 角はともに  $109.5^\circ$  となることが予想されるが,実際の H-O-H 角と H-N-H 角はそれぞれ  $104.5^\circ$ , $106.6^\circ$  となる。これらが  $109.5^\circ$  より小さくなる理由と,H-O-H 角 < H-N-H 角となる理由を説明せよ。(The O atom in the  $H_2O$  molecule and the N atom in the  $NH_3$  molecule form  $sp^3$  hybrid orbitals. Therefore, the H-O-H angle and the H-N-H angle are expected to be  $109.5^\circ$ , but the actual H-O-H angle and H-N-H angle are  $104.5^\circ$  and  $106.6^\circ$ , respectively. Explain the reasons why they are smaller than  $109.5^\circ$  and why the H-O-H angle is smaller than the H-N-H angle.)

4.  $Fe^{3+}$ を十分多量に含む水溶液にスズ板を入れた。どのような現象が起こるかを推測せよ。ただし、水溶液中の標準還元電位を  $E^{\circ}$  として、  $Fe^{2+}+2e^{-}$   $\rightleftarrows$   $Fe: E^{\circ}=-0.44$  V,  $Sn^{2+}+2e^{-}$   $\rightleftarrows$   $Sn: E^{\circ}=-0.14$  V,  $Sn^{4+}+2e^{-}$   $\rightleftarrows$   $Sn^{2+}$ :  $E^{\circ}=+0.15$  V,  $Fe^{3+}+e^{-}$   $\rightleftarrows$   $Fe^{2+}: E^{\circ}=+0.77$  V とする。 (Predict what phenomenon will occur when a tin plate is placed in an aqueous solution containing a sufficiently large amount of  $Fe^{3+}$ .  $Fe^{2+}+2e^{-}$   $\rightleftarrows$   $Fe: E^{\circ}=-0.44$  V,  $Sn^{2+}+2e^{-}$   $\rightleftarrows$   $Sn: E^{\circ}=-0.14$  V,  $Sn^{4+}+2e^{-}$   $\rightleftarrows$   $Sn^{2+}$ :  $E^{\circ}=+0.15$  V,  $Fe^{3+}+e^{-}$   $\rightleftarrows$   $Fe^{2+}: E^{\circ}=+0.77$  V, where  $E^{\circ}$  is standard reduction potential in aqueous solution.)

5. 例に倣い, 立方格子におけるミラー指数(200), (110), (311)の各格子面を描け。(Draw the lattice planes of the cubic lattice with Miller indices (200), (110), and (311), by following the example.)



6. 八面体型(6 配位)の 3d 遷移金属錯体に関して次の問いに答えよ。(Answer the following questions about 3d transition metal complexes in octahedral coordination.)

1)  $d^1 \sim d^{10}$  の電子配置を有する錯体のうち,高スピンと低スピンの両方の電子配置をとりうるものをすべて挙げよ。 (Among  $d^1-d^{10}$  metal complexes, answer all the complexes that can have both high-spin and low-spin states.)

2) 1)の答えのうち,反磁性となる錯体の d 電子数とスピン状態の組み合わせをすべて挙げよ。(Answer the combination(s) of the number of d-electron and spin state of the complex that are diamagnetic among the complexes of the answer for 1).)

(2021年8月26日実施/August 26, 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)<br>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)

7. pH 指示薬 HA は変色域に pKa を持ち,酸型(HA)と塩基型(A)で異なる色を示す。pKa が 4.0 である指示薬 HA について,様々な pH の 1.0 mM の溶液を調製し,可視吸収スペクトル測定を行った。以下の問いに答えよ。ただし,500 mm における酸型,塩基型のモル吸光係数  $\varepsilon$  ( $M^-$ cm $^-$ )をそれぞれ, $\varepsilon_A$  = 1000,  $\varepsilon_B$  = 2000 とし,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。(A pH indicator, HA, has pKa 4.0 in the color-change interval, and the acid form (HA) and the base form (A $^-$ ) show different colors. A series of 1.0 mM solutions of the indicator was prepared under the various pH conditions, and their visible photoabsorption spectra were measured. Answer the following questions. A glass cell of 1.0 cm optical path length was used, and molar absorption coefficient  $\varepsilon$  ( $M^-$ lcm $^-$ l) of the acid form and the base form were  $\varepsilon_A$  = 1000 and  $\varepsilon_B$  = 2000.)

- 1) 指示薬の酸解離平衡定数 Ka を表せ。ただし HA のモル濃度を[HA] とする。 (Express the acid dissociation constant Ka of the indicator. The molar concentration of HA is [HA].)
- 2) pH と pKa の関係について解離度 a を用いて表せ。 (Express the relationship between pH and pKa with the degree of dissociation a.)
- 3)  $500 \,\mathrm{nm}$  における溶液の吸光度 A を  $\epsilon_{\mathrm{A}}$ ,  $\epsilon_{\mathrm{B}}$ ,  $\alpha$  を用いて表せ。(Express the absorbance A of the solution at  $500 \,\mathrm{nm}$  using  $\epsilon_{\mathrm{A}}$ ,  $\epsilon_{\mathrm{B}}$  and  $\alpha$ .)
- 4) pH4.0 での  $\alpha$  を求め,500 nm における吸光度 A を求めよ。(Answer  $\alpha$  at pH4.0, and calculate A at 500 nm.)
- 5) pH 3.0 での  $\alpha$  を求め、500 nm における吸光度 A を求めよ。(Answer  $\alpha$  at pH 3.0, and calculate A at 500 nm.)