

平成27年度入学者選抜試験問題
山形大学大学院理工学研究科博士前期課程
(平成26年8月実施)

【機能高分子工学専攻】

【有機デバイス工学専攻】

基礎科目

(数学, 有機化学, 物理化学)

注 意 事 項

1. 試験開始の合図があるまで、この問題冊子の中を見てはいけません。
2. この問題冊子の本文は1ページから14ページまで、3科目あります。
3. 「数学」「有機化学」「物理化学」の3科目から**2科目を選択**して解答してください。それぞれの科目には、大問〔1〕〔2〕があります。
4. 解答用紙は6枚あります。それぞれの解答用紙には科目名と問題番号が指定してありますので、その問題以外の解答は記入しないでください。裏面を使用しても構いません。試験終了時、選択していない科目の解答用紙も回収します。
5. 監督者の指示にしたがって、**全ての**解答用紙に受験番号を正しく記入してください。受験番号が正しく記入されていない場合は、採点されないことがあります。
6. 計算によって答えを求めるときは、その過程も示してください。
7. 試験中に問題冊子の印刷不鮮明・落丁・乱丁、解答用紙の汚れなどに気が付いた場合は、手を挙げて監督者に知らせてください。
8. 試験終了後、問題冊子と草案用紙は持ち帰ってください。

数 学

数学 [1]

[問 1] 次の行列の固有値および固有ベクトルを求めよ。

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 0 & 2 & 1 \\ 0 & 1 & 2 \end{pmatrix}$$

[問 2] $D = \{(x, y) \mid 0 \leq x \leq 1, x^2 \leq y \leq 1\}$ とする。

(1) xy 平面上に集合 D を図示せよ。

(2) 次の重積分の値を求めよ。

$$\iint_D xy \, dx dy.$$

数学 [2]

[問 1] 次の常微分方程式について、以下の問いに答えよ。

$$(*) \quad \frac{d^2 x}{dt^2}(t) - 5 \frac{dx}{dt}(t) + 6x(t) = 6e^{5t}.$$

- (1) 対応する斉次の方程式 $\frac{d^2 x}{dt^2}(t) - 5 \frac{dx}{dt}(t) + 6x(t) = 0$ の一般解を求めよ。
(2) 方程式 $(*)$ の一般解を求めよ。

[問 2] 周期 2π の周期関数 $f(x)$ を、区間 $-\pi \leq x < \pi$ において次のように定義する。

$$f(x) = \begin{cases} -1 & (-\pi \leq x < 0) \\ 1 & (0 \leq x < \pi) \end{cases}.$$

このとき次の問いに答えよ。

- (1) 関数 $f(x)$ のフーリエ係数

$$a_0 = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(x) dx,$$
$$a_n = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(x) \cos nx dx, \quad b_n = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(x) \sin nx dx \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

を求めよ。

- (2) 関数 $f(x)$ のフーリエ級数

$$f(x) \sim \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} (a_n \cos nx + b_n \sin nx)$$

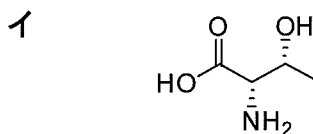
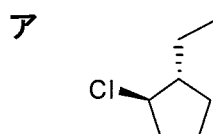
のグラフをかけ。

有 機 化 学

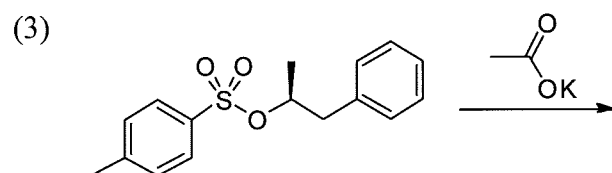
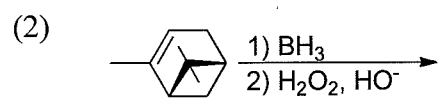
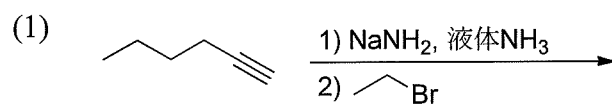
有機化学〔1〕

【問1】以下の問いに答えよ。

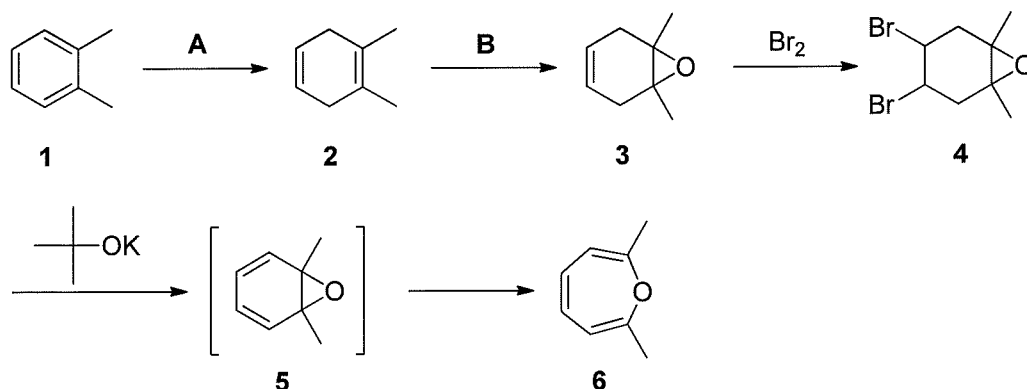
- (1) 化合物**ア**の IUPAC 名を, *cis* または *trans* を含めて答えよ。
- (2) (*E*)-4-bromo-2-methyl-3-hexene の構造を記せ。
- (3) 化合物**イ**の 2 位の立体配置を *R* または *S* で示せ。



【問2】以下の反応の生成物を, 必要であれば立体配置も含めて答えよ。



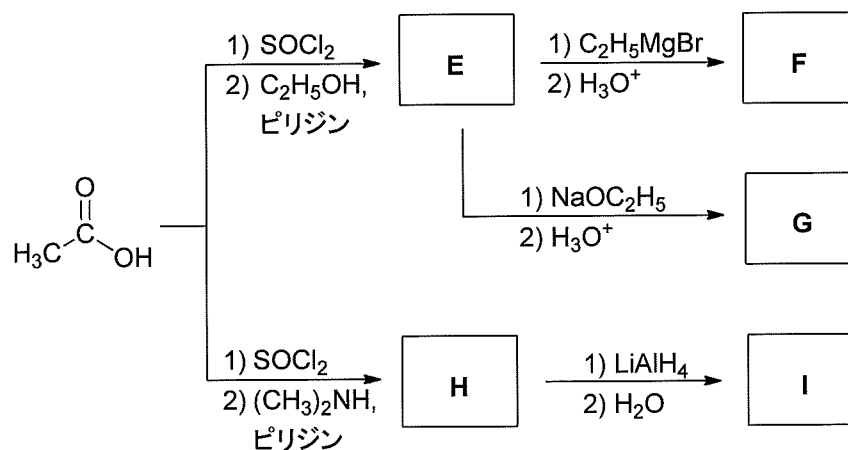
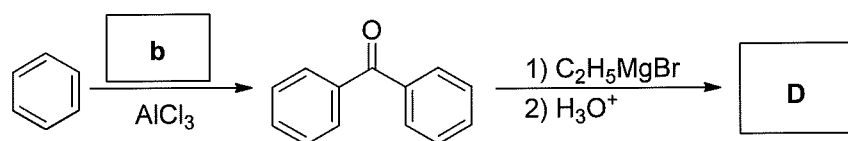
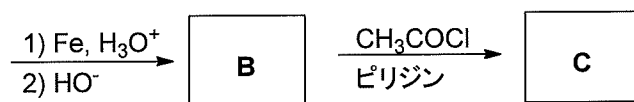
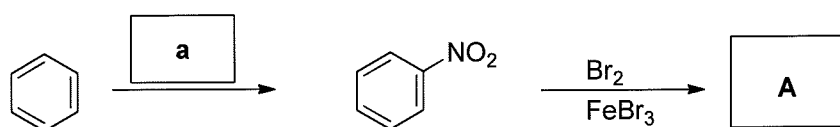
【問3】以下の一連の反応に関して、次の問いに答えよ。



- (1) **A**, **B** の反応を行うのに最も適切な試薬を以下の a~f からそれぞれ記号で選べ。
- | | |
|---|---|
| a. H_2 (100 kPa), Pd/C | b. H_2 (100 kPa), Lindlar 触媒 |
| c. Li, 液体 NH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | d. Br_2 , H_2O |
| e. <i>m</i> -クロロ過安息香酸 | f. KMnO_4 , H_2O |
- (2) 化合物 **4** の立体構造を示せ。
- (3) 化合物 **4** から **5** への反応機構を以下の a~e から記号で選べ。
- | | | | | |
|-------|---------|-------|---------------------------|---------------------------|
| a. E1 | b. E1cB | c. E2 | d. $\text{S}_{\text{N}}1$ | e. $\text{S}_{\text{N}}2$ |
|-------|---------|-------|---------------------------|---------------------------|
- (4) 化合物 **6** が平面構造をとった場合、その7員環上で共役する電子数を答えよ。
また、その状態での化合物 **6** の芳香族性について説明せよ。

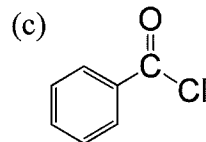
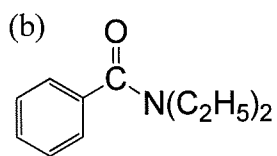
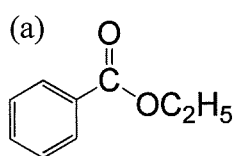
有機化学〔2〕

【問1】次の空欄 **A**～**I** にあてはまる化合物の構造式を答えよ。また、適切な試薬 **a**, **b** を答えよ。なお、カルボニル化合物と求核試薬との反応においては、求核試薬をカルボニル化合物に対し十分量加えるものとする。

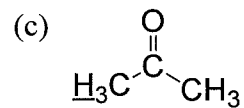
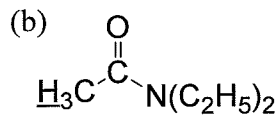
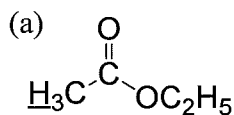


【問 2】 次の各組の化合物について、() 内に示す順にその記号を並べよ。

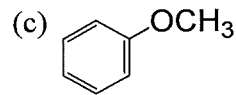
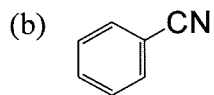
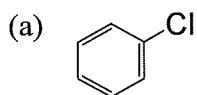
(1) (加水分解に対する反応性の高い順)



(2) (下線部の水素の酸性度が高い順)



(3) (臭素化に対する反応性の高い順)



物 理 化 学

物理化学〔1〕

【問 1】 水素結合などの特殊な分子間相互作用がない液体について、大気圧下での液体の沸点 T_b [K]と、その温度におけるモル蒸発熱 $\Delta_{\text{vap}}H$ [kJ/mol]の値をプロットしたところ、図 1 に示されるように、直線関係が得られた。次の(1)～(4)の間に答えなさい。

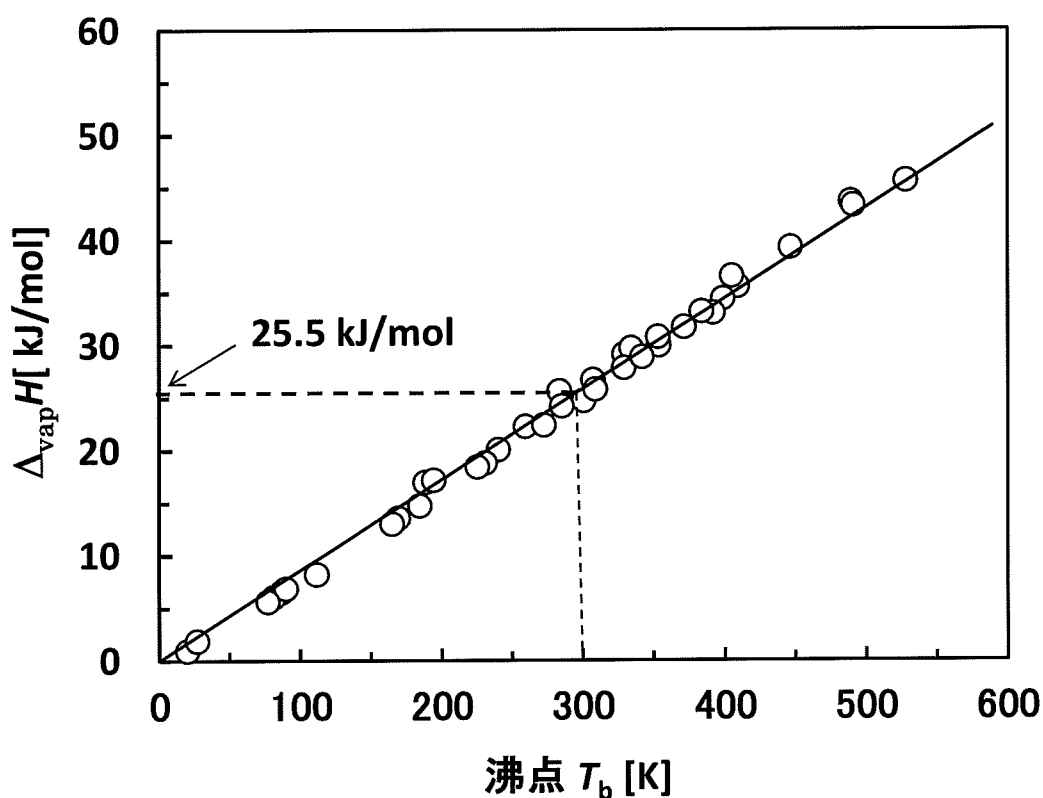


図 1. さまざまな液体の沸点 T_b とモル蒸発熱 $\Delta_{\text{vap}}H$ の関係

- (1) 図 1 の直線の傾きを表す比例定数の値を、単位もつけて有効数字 2 桁で求めなさい。
- (2) この比例定数の値は、この相転移における、ある熱力学関数(熱力学量)の変化量を表している。その熱力学関数の名前を記しなさい。

(3) 水の T_b と $\Delta_{\text{vap}}H$ の値を図 1 上にプロットすると、その点はどこに位置するか、以下の(ア)～(ウ)の中から最も適切なものを 1 つ選びなさい。また、その理由も記しなさい。

- (ア) 直線より上側に位置する (イ) 直線上に位置する
(ウ) 直線より下側に位置する

(4) オクタンの沸点は $126\text{ }^{\circ}\text{C}$ である。(1) で求めた比例定数から、オクタンの $\Delta_{\text{vap}}H$ を有効数字 2 桁で求めなさい。

【問2】 次の(1)～(3)の間に答えなさい。なお、解答には計算過程も記しなさい。

(1) 定容熱容量 C_V と定圧熱容量 C_p の間の厳密な関係式は、 $C_p - C_V = \alpha^2 TV/\kappa$ で表される。ここで、 T 、 V はそれぞれ系の温度、体積であり、 $\alpha = (dV/dT)/V$ は定圧膨張率、 $\kappa = -(dV/dp)/V$ は等温圧縮率である（ただし、 p は系の圧力である）。1 mol の完全気体に対して、 $C_p - C_V$ を気体定数 R を用いて表しなさい。

(2) シクロヘキセン(C_6H_{10})からシクロヘキサン(C_6H_{12})が生成する際の標準水素化エンタルピーを求めなさい。ただし、それぞれの標準燃焼エンタルピーは -3758 kJ/mol (シクロヘキセン)、 -3959 kJ/mol (シクロヘキサン) とする。また、水素の標準燃焼エンタルピーは -286 kJ/mol とする。

(3) 熱力学の関係式 $G = H - TS$, $H = U + pV$, および、 $dU = TdS - pdV$ から、 $dG = Vdp - SdT$ が得られることを証明しなさい。ただし、 G , H , T , S , U , p , V は、それぞれ、ギブス自由エネルギー、エンタルピー、温度、エントロピー、内部エネルギー、圧力、体積である。

物理化学〔2〕

【問1】水素原子について、主量子数が n のオービタルのエネルギー E_n は、

$$E_n = -\frac{hcR}{n^2}$$

で与えられる。ただし、 h はプランク定数、 c は真空中の光速、 R はリュードベリ定数である。以下の問に答えなさい。

(1) 主量子数が 4 のオービタルから、主量子数が 2 のオービタルに遷移する際に放出される光子の振動数 ν を、 c 、 R を用いて表しなさい。

(2) 水素原子のイオン化エネルギー I を h 、 c 、 R を用いて表しなさい。

【問2】水素型原子の原子オービタルについて、主量子数を n 、オービタル角運動量子数を l 、磁気量子数を m_l とする。以下の問に答えなさい。

(1) $l=2$ のとき、許される m_l の値を全て示しなさい。

(2) $n=3$ のとき、許される (l, m_l) の値の組み合わせを全て示しなさい。

【問3】次の文章を読み、続く問に答えなさい。

原子 A と原子 B からなる二原子分子の分子オービタル ψ を、原子 A の原子オービタル ψ_A と、原子 B の原子オービタル ψ_B を用いて近似的に作るには、

$$\psi = c_A \psi_A + c_B \psi_B \quad (\text{I})$$

とする。ここで、 c_A 、 c_B は数の係数である。

ψ を水素分子の分子オービタルとし、これを 2 つの水素原子 A, B の 1s オービタル ψ_A 、 ψ_B の重ね合わせによって表す場合には、

次ページにつづく

$$\psi = \boxed{} \text{ (A)} \quad \text{(II)}$$

$$\psi = \boxed{} \text{ (B)} \quad \text{(III)}$$

の2つの分子オービタルを構成することができる。このとき、(II) は結合性であり、(III) は反結合性である（ただし、 $\psi_A > 0$, $\psi_B > 0$ であるとする）。

(1) $\boxed{} \text{ (A)}$, $\boxed{} \text{ (B)}$ に当てはまる式を示しなさい（規格化はしなくてもよい）。

(2) 水素分子の基底電子配置において、結合性のオービタル、反結合性のオービタルは、それぞれ何個の電子で占められているかを答えなさい。

(3) ある非等核二原子分子の分子オービタル ψ において、式(I)の係数が $c_A = 3/5$, $c_B = -4/5$ であるとする。 ψ_A と ψ_B の重なり積分は無視できるものとする。この分子オービタル ψ に電子が1つあるとき、1000回の観測によって、電子がオービタル ψ_A に見いだされる回数を予測しなさい。