

平成30年度入学者選抜試験問題
山形大学大学院有機材料システム研究科博士前期課程
(平成29年8月実施)

【有機材料システム専攻】

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〕

1. w を定数とし, $f(t) = e^{-iwt}$ とおく。ただし, e は自然対数の底であり, i は虚数単位である。また,

$$g(t) = f(0) + f'(0)t + \frac{f''(0)}{2}t^2$$

とおく。以下の問いに答えよ。

- (1) $g(t)$ を計算せよ。

- (2) 積分

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-t^2/2} g(t) dt$$

を計算し, w の式で表せ。ただし, $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-t^2/2} dt = \sqrt{2\pi}$ である。

2. 以下の問いに答えよ。

- (1) $g(x) = 3 \sin(x) - \sin(3x)$ とおくとき, $g''(x) + g(x)$ を計算せよ。

- (2) 微分方程式

$$y'' + y = 0$$

の一般解 $y = y(x)$ を求めよ。

- (3) 微分方程式

$$y'' + y = 8 \sin(3x)$$

の解であって, さらに $y(0) = 1$, $y'(0) = -3$ を満たす関数 $y = y(x)$ を求めよ。

数学〔2〕

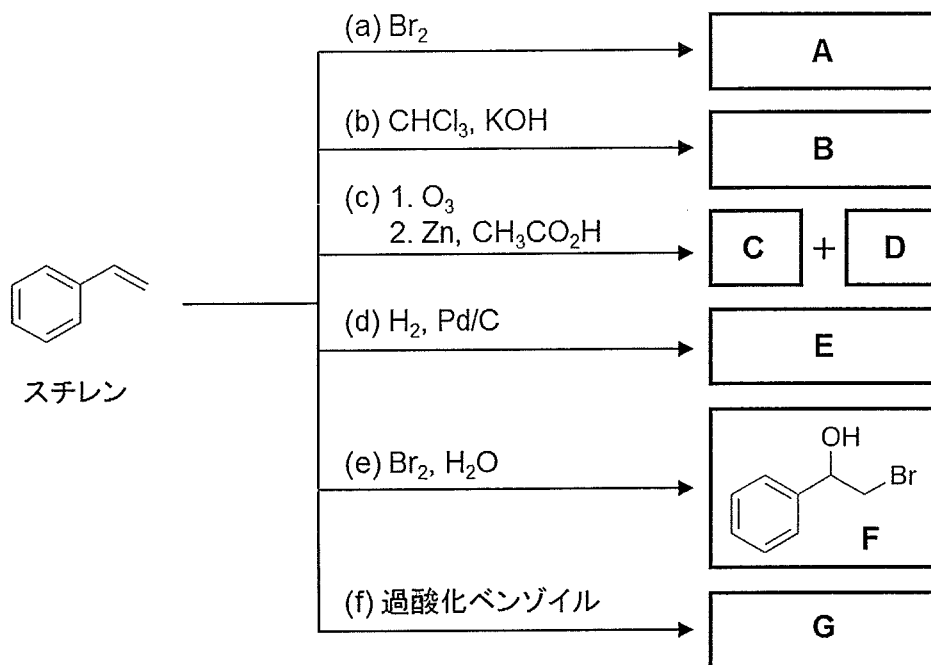
1. 3×3 行列 $A = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 0 & 2 & 0 \end{pmatrix}$ および $P = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & -2 \end{pmatrix}$ について以下の問いに答えよ。

- (1) A の固有値をすべて求めよ。
- (2) $P^{-1}AP$ を計算せよ。
- (3) A^{10} を計算せよ。ただし、 $2^{10} = 1024$ である。

有機化学

有機化学〔1〕

1. スチレンの下記反応に関して次の問いに答えなさい。



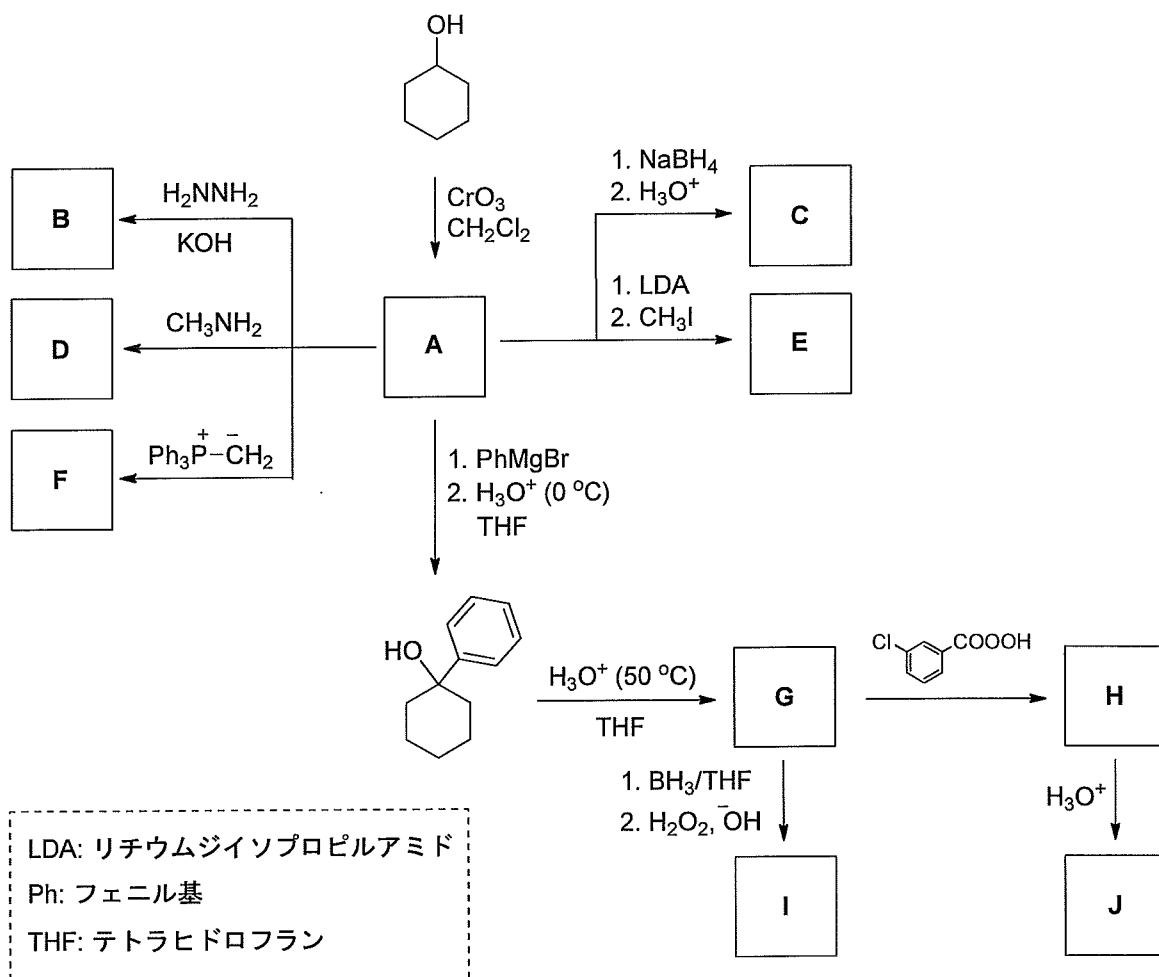
- (1) 化合物 A~E の構造式を書きなさい。
- (2) 反応 (b) において、クロロホルムと水酸化カリウムの反応で生成する 2 価の炭素を含む電氣的に中性の反応中間体の構造式と名称を書きなさい。
- (3) 反応 (e) において、化合物 F のキラル中心を * で示しなさい。
- (4) 化合物 F の R 体, S 体の構造式を、それぞれ立体構造が分かるように書きなさい。
- (5) スチレンがプロトンと反応して生成するベンジルカルボカチオンは異常に安定であるが、その理由を答えなさい。
- (6) 反応 (f) の過酸化ベンゾイルの構造式を書きなさい。
- (7) 反応 (f) は重合反応である。化合物 G の構造式を書きなさい。

2. 1,3-ブタジエンに関して次の問いに答えなさい。

- (1) 臭素分子 (Br_2) との反応で生成する2つの化合物の構造式を書きなさい。
- (2) 1,3-ブタジエンとプロペナールを Diels-Alder 反応させて生成する化合物の構造式を書きなさい。
- (3) 1,3-ブタジエンは二重結合と単結合が交互に存在する化合物である。このような化合物の一般名称を答えなさい。
- (4) 1,3-ブタジエンを 1,4-付加重合して得られる二種類の高分子の構造式を書きなさい。

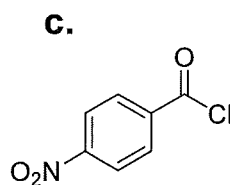
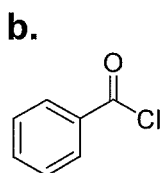
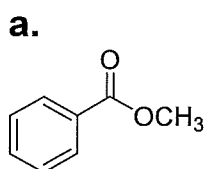
有機化学〔2〕

1. 以下の一連の反応において、空欄 A~J にあてはまる化合物の構造式を答えなさい。ただし、H~J は立体構造が分かるように書きなさい。

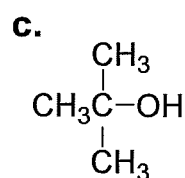
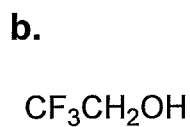
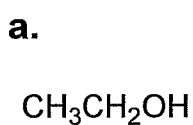


2. 以下の (1)~(3) の化合物 a~c について、反応性あるいは酸性度が高い順に並べ、
解答例に従い答えなさい。(解答例 : a > b > c)

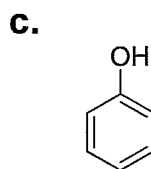
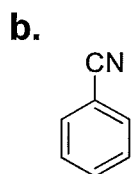
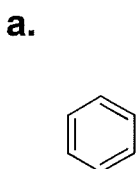
(1) 求核アシル置換反応に対する反応性が高い順



(2) アルコールの酸性度が高い順



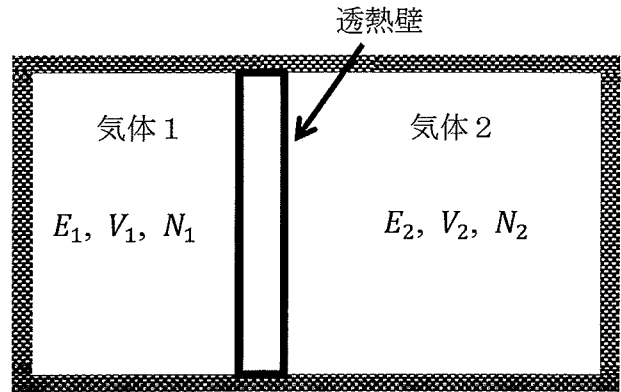
(3) 臭素化に対する反応性が高い順



物 理 化 学

物理化学〔1〕

1. 右図のように、断熱壁に囲まれた容器の中に透熱壁で仕切られた気体 1 および気体 2 がある。気体 1 の内部エネルギー、体積、粒子数をそれぞれ E_1 , V_1 , N_1 とし、気体 2 ではそれぞれ E_2 , V_2 , N_2 とする。透熱壁は粒子を通さず、その位置は固定されている。



図：透熱壁で仕切られた孤立系

以下の (a) ~ (j) に入る適切な式または数字を答えよ。式 (17) については、適切な関係式を (ア) と (イ) から選べ。

この孤立系全体の内部エネルギー E 、体積 V 、粒子数 N は、 E_1 , V_1 , N_1 および E_2 , V_2 , N_2 を用いて、

$$E = (\quad \quad \quad \text{a} \quad \quad \quad) \quad (1)$$

$$V = (\quad \quad \quad \text{b} \quad \quad \quad) \quad (2)$$

$$N = (\quad \quad \quad \text{c} \quad \quad \quad) \quad (3)$$

と書ける。また、孤立系全体のエントロピー S は、気体 1 と気体 2 のエントロピー S_1 , S_2 を用いて、

$$S = (\quad \quad \quad \text{d} \quad \quad \quad) \quad (4)$$

となる。

一般に、気体 1 の内部エネルギー、体積、粒子数が dE_1 , dV_1 , dN_1 だけ変化したとし、気体 2 についても dE_2 , dV_2 , dN_2 だけ変化したとすると、それぞれのエントロピー変化 dS_1 , dS_2 は、

$$dS_1 = \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right)_{V_1, N_1} dE_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right)_{N_1, E_1} dV_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1} \right)_{E_1, V_1} dN_1 \quad (5)$$

$$dS_2 = \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)_{V_2, N_2} dE_2 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right)_{N_2, E_2} dV_2 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right)_{E_2, V_2} dN_2 \quad (6)$$

と書ける。

孤立系全体の内部エネルギー変化 dE は、式(1)から

$$dE = dE_1 + dE_2 \quad (7)$$

で与えられ、エントロピー変化 dS は式(4)から

$$dS = (\quad e \quad) \quad (8)$$

で与えられる。

図の孤立系では透熱壁の位置が固定されているため、各気体の体積変化 dV_1, dV_2 は、

$$dV_1 = dV_2 = (\quad f \quad) \quad (9)$$

を満たす。また、透熱壁は粒子を通さないため、各気体の粒子数の変化 dN_1, dN_2 は、

$$dN_1 = dN_2 = (\quad g \quad) \quad (10)$$

を満たす。さらに孤立系なので、

$$dE = (\quad h \quad) \quad (11)$$

が成り立つ。式(7)と式(11)より、 dE_1 と dE_2 の間には、

$$dE_1 = (\quad i \quad) \quad (12)$$

という関係がある。よって式(5), (6), (8), (9), (10), (12) より、

$$dS = (\quad j \quad) dE_1 \quad (13)$$

が得られる。

一般に孤立系の自発変化では、熱力学の第二法則より、

$$dS > 0 \quad (14)$$

である。ここで気体 2 から気体 1 に熱が流れる場合には $dE_1 > 0$ となるため、

$$(\quad j \quad) > 0 \quad (15)$$

が成り立つ。このとき、気体 1, 気体 2 の温度 T_1, T_2 をそれぞれ、

$$\frac{1}{T_1} = \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right)_{V_1, N_1}, \quad \frac{1}{T_2} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)_{V_2, N_2} \quad (16)$$

と定義すると、気体 2 から気体 1 に熱が流れるためには、

$$\left[\begin{array}{l} (\text{ア}) T_2 > T_1 \\ (\text{イ}) T_2 < T_1 \end{array} \right] \quad (17)$$

であることが必要となる。この熱の流れの方向と温度の関係は、我々の日常的な温度の概念と一致する。

2. 前問1の気体1と気体2が単原子理想気体であるとする。気体1と気体2の粒子数と温度は、初期状態では以下の通りであった。

$$\text{気体 1: } N_1 = 2.0 \times 10^{24}, \quad T_1 = 200 \text{ K}$$

$$\text{気体 2: } N_2 = 1.8 \times 10^{25}, \quad T_2 = 400 \text{ K}$$

十分に時間が経過し、孤立系が平衡状態に達したときの温度を求めよ。

ただし、単原子理想気体の内部エネルギー E は、粒子数 N 、温度 T 、ボルツマン定数 k_B ($1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$) を用いて、

$$E = \frac{3}{2} N k_B T$$

である。

物理化学〔2〕

1. 一次元の“箱の中の粒子”について(1)~(3)の問いに答えよ。ここで、粒子は質量 m で、距離 L だけ離れた二つの壁に閉じ込められており、 x 軸に沿った直線上でだけ運動できるものとする。また、ポテンシャルエネルギーは箱の中($x=0$ と $x=L$ の間)ではゼロであり、箱の外では無限大とする。

(1) 定常状態において、この箱の中の粒子の波動関数 ψ は、下記の正弦波の式

$$\psi = A \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} x\right)$$

で表される。ここで A は規格化定数、 λ は正弦波の波長である。また、箱の外では $\psi = 0$ である。 $x=0$ および $x=L$ における波動関数の連続条件より、 λ と箱の大きさ L との間に成り立つ関係式を記せ。ただし、 n を自然数 ($n=1,2,3,\dots$) として用いること。

(2) 上記の粒子の波動関数 ψ は、箱の中において下記のシュレーディンガー方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi = E_n \psi$$

を満たす。ここで、 \hbar はプランク定数 h を 2π で割ったものであり、 E_n は n によって決まる粒子のエネルギーである。 E_n を求めよ。

(3) エネルギー E_n の準位からエネルギー E_{n+1} の準位に励起するための光子のエネルギー E_{ex} と波長 λ_{ex} を求めよ。ただし、真空中の光の速さを c とする。

2. 以下の(1)~(4)の問いに答えよ。

(1) 硫黄原子（原子番号 16）の基底状態における電子配置を答えよ。（例えば、基底状態のリチウム原子であれば、 $1s^2 2s^1$ 、または $[\text{He}] 2s^1$ と表される。）

(2) 水素分子 H_2 は安定に存在するが、ヘリウム原子 2 個からなる分子「 He_2 」は安定に存在しない。分子軌道の観点から、その理由を説明せよ。（必要に応じて図を用いてもよい。）

(3) 以下の文章の ~ に当てはまる正の整数を記せ。

2 個の電荷の間の相互作用エネルギー（クーロンポテンシャルエネルギー）は、電荷間の距離の 乗に反比例する。電荷と電気双極子の間の相互作用エネルギーは、それらの間の距離が電気双極子の大きさよりも十分に大きい場合、その距離の 乗に反比例する。分子間あるいは官能基間のファンデルワールス引力相互作用によるエネルギーは、それらの距離の 乗に反比例する。

(4) 「 $n-\pi^*$ 遷移」とはどのような遷移か、説明せよ。