

関西学院大学大学院理工学研究科

2026 年度入学試験

(一次：2025 年 8 月 1 日実施)

専門科目

環境応用化学専攻

(11:10-13:10 120 分)

【試験にあたっての注意】

1. 筆記用具以外はカバンに入れ、カバンは床の上に置くこと。
2. 携帯電話、スマートフォン、ウェアラブル端末、音楽プレーヤー等の音の出る機器の電源を切ること。
なお、アラームを設定している人は解除してから電源を切り、カバンにしまうこと。
3. 時計のアラームは解除すること。携帯電話を時計として使用することは認めない。
4. 試験の途中退場は認めない。ただし、やむを得ない場合は挙手し監督者に知らせること。
5. 不審な言動は慎むこと。不正行為が発覚した場合、全科目を0点とする。
6. 試験用紙は以下の構成となっている。
 - ① 問題冊子1冊
 - ② 選択問題調査書、解答用紙
7. 指示があるまで問題冊子および解答用紙を開かないこと。
8. 解答用紙のホチキスは、はずさないこと（提出時もホチキス留めのまま提出すること）。
9. 各問題は、所定の解答用紙に解答すること。
10. 解答にあたっては、問題冊子および解答用紙に書かれた注意に従うこと。
11. 解答用紙には、氏名は記入せず、受験番号のみを記入すること。
12. 原則、解答用紙の裏面使用は不可。やむを得ず解答欄が不足する場合は<裏面に続く>と記載することで、裏面への記載を認める。
13. 試験終了後、問題冊子は各自持ち帰ること。

以上

[環境応用化学専攻（専門科目）]

解答用紙および添付された選択問題調査書の所定欄に、問題番号および受験番号を必ず記入すること。
問題 1 題につき解答用紙 1 枚を使用すること。

【必須問題】

【I】～【III】 の 3 題はすべて解答すること。

【選択問題】

【IV】～【IX】 の 6 題の中から、2 題を選択して解答すること。

※選択問題は、志望する分野に関わらず、どの問題を選択しても良い。

【 I 】（基礎化学 1）

問 1. 電磁波に関する以下の問いに答えよ.

- (1) 振動数（周波数）を説明せよ.
- (2) 振動数と波長の関係, およびエネルギーと波長の関係について, 式を用いて説明せよ.
- (3) 電磁波は電場と磁場を有するが, 分子との相互作用を考えるうえで重要なのはどちらか, 理由とともに答えよ.

問 2. 野球のピッチャーが投げるボールのド・ブロイ波長を計算すると 10^{-34} m 程度となる. 一方, 原子軌道中の電子のド・ブロイ波長を計算すると 10^{-10} m 程度となる. この結果を基にド・ブロイの物質波の概念を説明せよ.

問 3. ハイゼンベルグの不確定性原理が野球のボールに適用できると仮定し, 速度の不確かさを 10^{-6} ms^{-1} 程度とすると, 位置の不確かさは 10^{-28} m 以上となる. 一方, 電子について速度の不確かさを 10^{-6} ms^{-1} 程度とすると, 位置の不確かさは 58 m 以上となる. この結果を基にハイゼンベルグの不確定性原理を説明せよ.

【Ⅱ】（基礎化学2）

7族元素であるマンガンについて、以下の問いに答えよ。

問1. マンガンの電子配置について、以下の問いに答えよ。

(1) マンガン原子、およびマンガン(II)イオンとマンガン(VII)イオンの基底状態電子配置を以下のアルゴンの例にならって答えよ。ただし、内殻の電子配置も省略せずに記述すること。

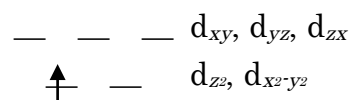
例) $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6$

(2) Mn(II)イオンの6配位八面体型錯体は、2つの電子配置が可能である。

この錯体の2種類のd電子配置を例に倣って図示せよ。

例) 四面体錯体の d^1 電子配置

軌道エネルギー

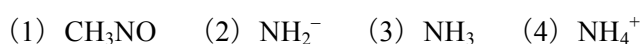


(3) MnO_4^- に見られる着色は、Mn(VII)イオンと結合している酸化物イオンの電子軌道が寄与した、電荷移動遷移と呼ばれる現象による。この現象を電子軌道の準位変化から説明せよ。

【Ⅲ】（基礎化学 3）

次の問いに答えよ。

問 1. 以下の (1) ~ (4) の組成式を持つ化合物およびイオンのルイス構造式を記せ。なお、何れも最外殻は電子で充たされており、窒素-酸素結合は持たないものとする。共有電子対は線で書き、形式電荷や非共有電子対がある場合はそれも書くこと。また、それぞれについて、「 109.5° より少し大きい」、「 120° ちょうど」などと、存在する結合角すべての大きさを記せ（複数の結合角が同じ場合には矢印で指すなどして表記を簡略化してもよい）。



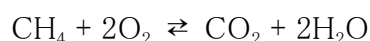
問 2. 1,3-dimethylcyclohexane のシス体およびトランス体ではどちらが安定か？いす形配座の図を使って説明せよ。

問 3. 1-methylcyclohexene と塩化水素の付加反応の生成物（光学異性は考慮しなくてよい）の構造式と IUPAC 名を記せ。また、この反応機構を電子の動きを示す巻矢印を用いて表せ。さらに、この反応の反応座標図を記し、それを使って反応の律速段階がどこにあるかを記せ。

【IV】（環境分析・地球化学系 1）

地球温暖化は、解決すべき喫緊の環境問題である。温室効果気体の主要なものとして、二酸化炭素、メタン、一酸化二窒素があげられ、いずれも 100 ppb 以上の濃度である（注: ppb は 10 億個中にある対象物質の個数を表す単位）。これを踏まえて以下の問いに答えよ。

- (1) これら3つの温室効果気体に共通する、分子構造としての特徴を述べよ。
- (2) メタンと一酸化二窒素の主要排出源をそれぞれひとつあげよ。
- (3) 対流圏中のメタンは、以下のような化学反応により、二酸化炭素に変化する。



各気体の分圧を $[\text{CH}_4]$, $[\text{O}_2]$, $[\text{CO}_2]$, $[\text{H}_2\text{O}]$, この反応式の平衡定数を K とするとき、両者の関係式を示せ。なお、すべての分子は気体として存在するものとする。

- (4) 熱力学的標準状態での、この平衡定数 K の値を 10^{140} とする。各気体の分圧を活量として、 $[\text{O}_2] = 0.20$, $[\text{CO}_2] = 0.00040$ とし、 $[\text{H}_2\text{O}]$ を 0.010 と仮定したとき、上記問い(3)で求めた式から、メタンの活量を求めよ。得られた数値は実際の大气中濃度と大きく異なる。その理由を述べよ。
- (5) 大气中に放出された二酸化炭素は海洋中に重炭酸イオンとして溶存し、海洋中のカルシウムイオンと結合して、以下のような化学反応により炭酸カルシウムを形成し、沈殿として溶液中から除去される。



大气中の二酸化炭素を減らすには、左辺から右辺への化学反応を促進する必要があるが、海洋での基礎生物生産性を高めることがその一例である。生物生産が盛んな海域ではこの平衡が右に傾く理由を述べよ。

- (6) さらに微量な温室効果気体として、ハイドロフルオロカーボンと呼ばれる有機分子がある。この分子は、地球温暖化以外の主要環境問題の原因物質でもあり、削減目標が設定されている。どのように環境に影響を与えているのか、化学反応式を用いて述べよ。

【V】（環境分析・地球化学系 2）

レントゲンはX線を発見したことにより 1901 年に最初のノーベル賞を受賞した。以来 X 線に関する数多くの研究が行われ、現在では様々な機器分析装置に利用されている。X 線と機器分析法に関して、以下の問いに答えよ。

問 1. X 線とは何か説明せよ。

問 2. X 線はどのようにして発生させることができるか説明せよ。

問 3. X 線と物質との間の相互作用について説明せよ。

問 4. ブラッグ (Bragg) の式について説明せよ。

問 5. X 線の検出器について一つ例をあげ、その検出原理について説明せよ。

問 6. X 線を用いた機器分析法について 2 種類あげ、その分析原理についてそれぞれ説明せよ。

【VI】(機能探索系 1)

1次元の調和振動子に関する以下の問いに答えよ。

問 1. 波動関数 $\psi_1(x) = A \exp(-ax^2)$ と $\psi_2(x) = B x \exp(-bx^2)$ を規格化せよ。ここで a および b は共に正の定数とする。必要な場合は、定積分の公式

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ax^2) dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (a > 0), \quad \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \exp(-bx^2) dx = \sqrt{\frac{\pi}{4b^3}} \quad (b > 0)$$

を用いよ。

1次元の調和振動子の基底状態の波動関数として、 $\psi_1(x)$ を仮定し、エネルギー期待値が最小になるように、変分法によって定数 a を最適化し、エネルギー固有値を求めることを考える。

問 2. 1次元調和振動子の Hamilton 演算子

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \quad (k \text{ はバネ定数})$$

を用い、与えられた $\psi_1(x)$ による \hat{H} の期待値

$$\varepsilon(a) = \frac{\int \psi_1^*(x) \hat{H} \psi_1(x) dx}{\int \psi_1^*(x) \psi_1(x) dx}$$

を求めよ。

問 3. $\varepsilon(a)$ が最小になるように定数 a を定め、エネルギー固有値 E_1 を求めよ。また、 E_1 を調和振動子の固有振動数 $\nu (= (1/2\pi)(k/m)^{1/2})$ を用いて表せ。

問 4. 変分法を用いて $\psi_2(x)$ を最適化し、その固有エネルギー E_2 を求めよ。

問 5. エネルギー固有値の差 $E_2 - E_1$ はゼロ点振動エネルギーの何倍か答えよ。

問 6. 最適化した $\psi_1(x)$ と $\psi_2(x)$ は互いに直交することを示せ。

【VII】（機能探索系 2）

以下の文章を読み、気体に関する以下の問いに答えよ。ことわりがない限り、熱力学的諸量を次のように定義する。

U : 内部エネルギー, H : エンタルピー, q : 熱エネルギー, w : 仕事, S : エントロピー,
 G : ギブズエネルギー, A : ヘルムホルツエネルギー, T : 温度, p : 圧力, V : 体積

問1 熱力学第一法則では、内部エネルギーの無限小変化 dU は仕事と熱の無限小の変化を用いて式①で書き表す。

$$dU = dq + dw \quad \dots \textcircled{1}$$

- 1) 均一な組成をもつ閉鎖系で可逆な変化が起こり、非膨張の仕事がなされない場合、式①の dq と dw をそれぞれ熱力学的諸量の項で書き表し、熱力学基本式と呼ばれる式②に書き換えることができる。式②を書け。
- 2) 変化が可逆的になされた場合の dU は、非可逆的になされた場合の dU と同じ値かどうか答えよ。また、このような性質をもつ関数を「状態関数という」は正しいかどうか答えよ。間違っている場合は何関数というか答えよ。
- 3) 内部エネルギー U をエントロピー S と体積 V の関数とみなして全微分した式と式②とを比較すると、温度とは一定体積のもとで、 \boxed{a} の微小変化量に対する \boxed{b} の微小変化量の比として定義することができる。 \boxed{a} と \boxed{b} それぞれに最も適当な語句を答えよ。
- 4) クラウジウスの不等式に基づく局所的なエントロピー変化の関係を与える式を示せ。また、それを用いて式①の右辺の一部を書き換え、 dU に関する不等式 (式③) を書き表せ。
- 5) 一定温度で起こる変化の過程で、 $A = U - TS$ と定義されるヘルムホルツエネルギー A の無限小変化 dA を用いて不等式③を不等式④に書き換えよ。
- 6) dA は変化が可逆的になされても非可逆的になされても同じ値を得るか否か答えよ。
- 7) dw の最大値 dw_{max} は、可逆過程と非可逆過程のどちらの過程で得られるか答えよ。
- 8) dw は負の値である。不等式④から dw_{max} に等しい熱力学的諸量を答えよ。

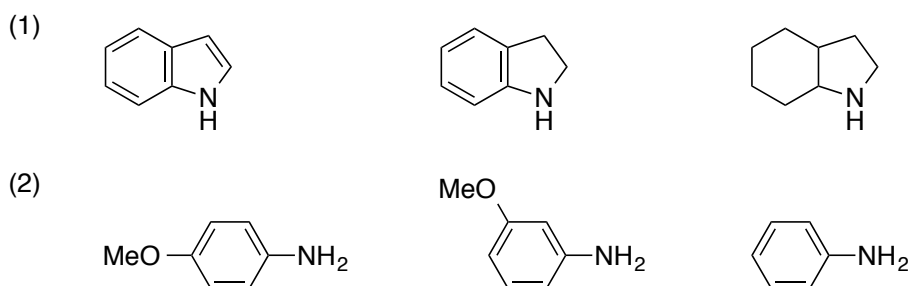
【VIII】(物質創成系 1)

問 1. 2-methylpropane のハロゲン分子 (Cl_2 , Br_2 など) によるモノハロゲン化では二つの異性体が生じるが, 塩素化と臭素化では位置選択性の高さが異なる. どちらの選択性が高いかを, その理由と共に述べよ. ただし, 以下の結合解離エンタルピーの値 (kJ/mol) を用いること. $(\text{CH}_3)_3\text{C-H}$: 405; $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{-H}$: 422; H-Cl : 431; H-Br : 366.

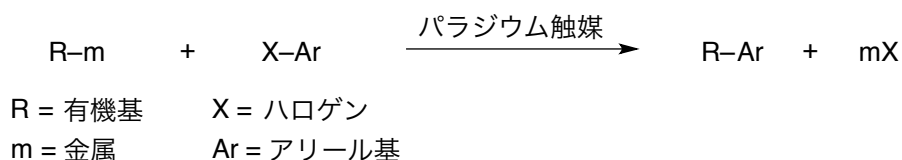
問 2. 以下の Fischer インドール合成の反応機構を記せ.



問 3. 以下の (1), (2) について, それぞれ塩基性の強い順に並べ, その理由を述べよ.



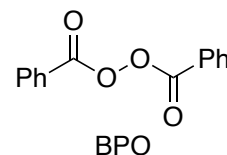
問 4. 以下のような一般式で表されるパラジウム触媒クロスカップリング反応について, (1) ~ (2) の間に答えよ.



(1) この種のパラジウム触媒反応の触媒サイクルは, 三つの素反応から成り立っている. それら三つの素反応の名称を答えよ.

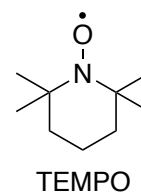
- (2) 遷移金属であるパラジウムがこの反応の触媒として働くのに対して、マグネシウムのような典型金属は触媒とはならないのは、両者のどのような違いによるかを、(1)の各素反応の成否を述べる形で説明せよ。

問5. 過酸化ベンゾイル (BPO) を開始剤として用い、スチレンのラジカル重合を行った。以下の問 (1) ~ (3) に答えよ。なお、ポリマー鎖は波線で記してよい。



- (1) 開始反応, 成長反応, 再結合停止反応, 四塩化炭素を加えたときの連鎖移動反応をそれぞれ記せ。

- (2) この重合に, 2,2,6,6-テトラメチルピペリジン 1-オキシド (TEMPO) を加えたところリビング重合を達成した。成長種と休止種の平衡を記せ。



- (3) 上記(2)でリビング重合を達成できた理由を記せ。

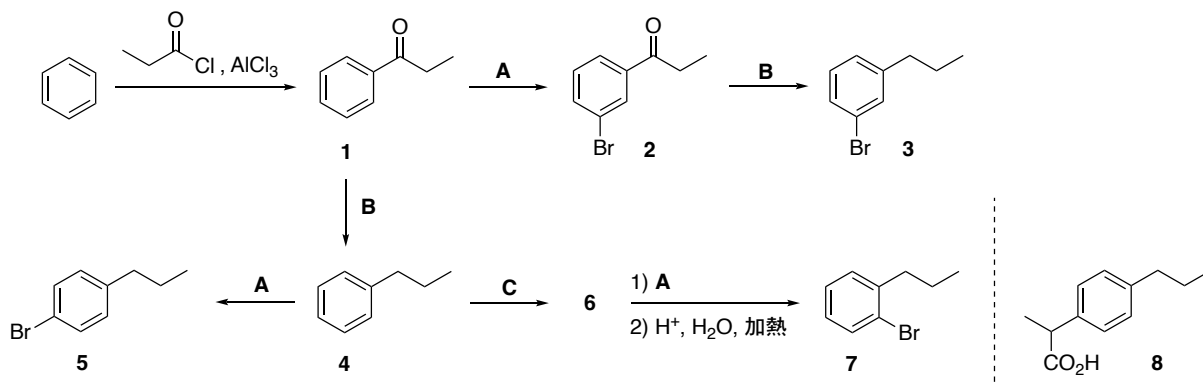
【IX】（物質創成系 2）

問 1. 核磁気共鳴（NMR）分光法に関する記述 (a) ~ (d) において、括弧内の選択肢から適切なものを選び番号で答えよ。

- (a) 磁場の強さが 2.35 T の核磁気共鳴装置では、 ^1H 核の共鳴周波数は、およそ 100 MHz になる。磁場強度を 7.05 T にしたとき、 ^1H 核の共鳴周波数は、およそ (① 33 MHz, ② 100 MHz, ③ 300 MHz) になる。
- (b) ^1H NMR スペクトルにおいて観測されるシグナルは、磁場強度に (① 比例して低磁場シフトする, ② 依存しない, ③ 比例して高磁場シフトする)。
- (c) 一般的に、相対的に電子密度の低い環境にある核は (① 低磁場側, ② 高磁場側) に観測される。
- (d) トルエンのプロトン (^1H) デカップル ^{13}C NMR スペクトルにおいて、観測できるシグナル数は (① 2本, ② 3本, ③ 4本, ④ 5本, ⑤ 7本) である。

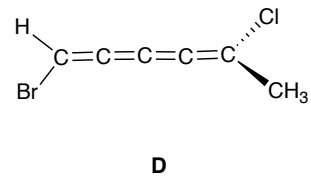
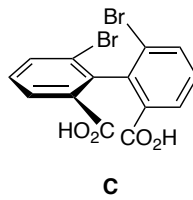
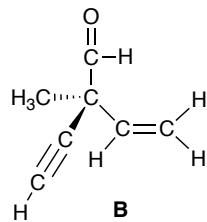
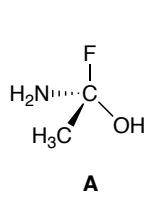
問 2. ベンゼンを出発物質としてプロモプロピルベンゼン (**3**, **5**, **7**) を選択的に合成した。以下の問 (1) ~ (4) に答えよ。

- (1) 化合物 **1** を与える反応について、その反応機構を電子の移動を示す曲がった矢印を用いて書け。また、この反応では AlCl_3 が化学量論量必要である。その理由を述べよ。
- (2) 化合物 **6** および反応剤 **A**, **B**, **C** の構造を示せ。ただし、反応剤は 1 種類とは限らない。
- (3) 化合物 **4** を直截的に得るため、ベンゼンと塩化プロピルの共存下、触媒量の AlCl_3 を作用させたが、目的物はほとんど得られなかった。この理由を説明せよ。
- (4) 化合物 **4** または化合物 **5** を用いてイブプロフェンの類縁体に相当する化合物 **8** を得るための合成ルートを示せ。



問3. 以下の問に答えよ.

- (1) 分子式 C_8H_6 からなる芳香族化合物及び反芳香族化合物の構造をそれぞれ一つ示せ.
- (2) 以下に示した四つの化合物の絶対立体配置を*R/S*表示で示せ.



解答例と出題意図

I

問1. (1) 1秒間に振動する回数。つまり、光が1秒間に進む間の波の数。

(2) 振動数 $\nu = \frac{c}{\lambda}$ エネルギー $E = \frac{hc}{\lambda}$ c : 光速、 λ : 波長、 h : プランク定数

(3) 電場。理由: 分子の電子や原子核など、電荷を有する物体が電場と相互作用できるため。

問2. 野球ボールのド・ブROI波長はわずか 10^{-34} m であり、ボールの大きさに対して無視できるほど小さい。このことから、ボールなど巨視的な物体においては、ド・ブROI波長を考える必要がないことがわかる。一方、電子のド・ブROI波長は 10^{-10} m で、これは観測できる波長であり、無視することはできない波長である。つまり、電子という微視的な物体においては、ド・ブROI波長は重要となる。

問3. 野球ボールについては、速度、および位置の不確かさ共に非常に小さいことから、速度、および位置を同時に正確に観測できることがわかる。つまり、ボールのような巨視的な物体には、不確定性原理は適用できない。一方、電子については、速度の不確かさを小さくすると、位置の不確かさが 58 m 以上となり、位置を正確に観測することができないこと。つまり、電子のような微視的な物体については、不確定性原理が適用されることがわかる。

出題意図

量子化学を学ぶうえで重要となる、電磁波の基礎知識、およびド・ブROI波長、ハイゼンベルグの不確定性原理について問うた。

II

無機化学分野の基礎知識を問うている。

(1)

Mn 原子: $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^5(4s)^2$

Mn(II)イオン: $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^5$

Mn(VII)イオン: $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6$

(2)

正八面体型錯体では、 d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ 軌道のエネルギーのほうが d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} 軌道よりエネルギーが大きくなり、2組に分裂する。d 電子が5個の場合は、すべての軌道に同じ向き

ここにテキスト

スピンの向きで一つずつ入る場合と、エネルギーの低い軌道のみに入る場合の二種類がある。

(3)

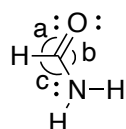
Mn(VII)では d 軌道が空の状態である。一方、配位子である O イオンの最外殻にある 2p 軌道は完全に電子で占められている。配位子から中心原子の 3d 軌道へ電子が遷移することで光が吸収される。

III

解答例

問 1.

(1)



- a) 120° より少し大きい
 b) 120° より少し大きい
 c) 120° より少し小さい
 他の結合角の解答は任意

(2)



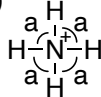
- a) 109.5° より
 少し小さい

(3)



- a) 109.5° より
 少し小さい

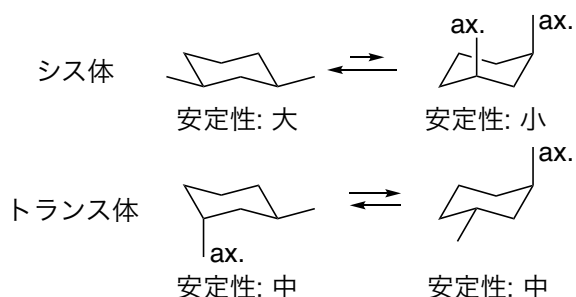
(4)



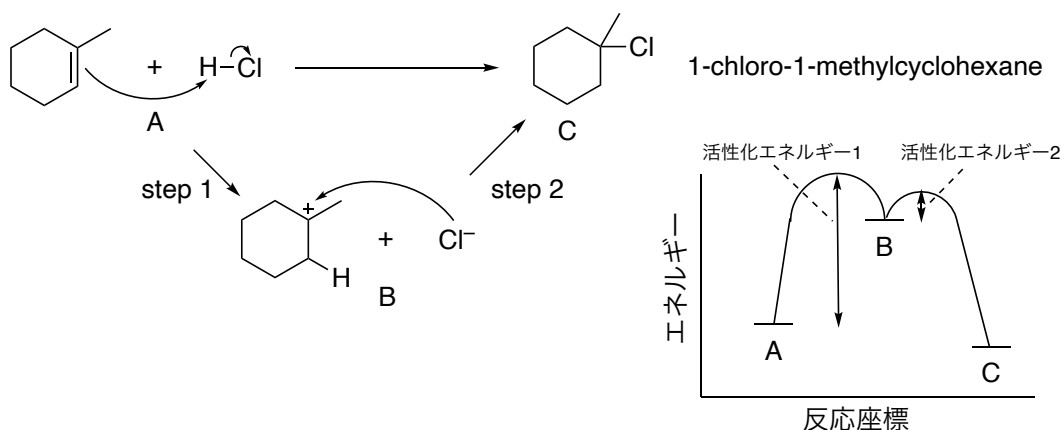
- a) 109.5° ちょうど

問 2.

1,3-dimethylcyclohexane のシス体およびトランス体は、下記の通り、それぞれ二つのいす形配座を取る。それぞれの配座異性体の安定性は、ジアキシャル相互作用による不安定化を引き起こす、アキシャル位にあるメチル基の数に依存し、図中に記した大・中・小の三種となる。シス体では、ほぼ左の安定性の高い配座のみを取るのに対して、トランス体では、いずれも同等の中程度の安定性を持つ二つの配座を 1 対 1 の比で取るため、シス体の方が安定となる。



問 3.



反応座標図より，1 段階目の方が 2 段階目よりも活性化エネルギーが大きいので，反応の律速段階は 1 段階目である。

出題意図

問 1.

組成式から割り出すことができる分子・イオンの電子配置や三次元構造が理解できているかを問う。

問 2.

環状炭化水素の配座異性体の安定性に関する理解度を問う。

問 3.

アルケンに対する求電子付加反応の反応機構に関する理解度を問う。

IV

大気環境での化学平衡に関する基礎的な学力を問うている。

(1) 3原子以上からなる分子であり、分子振動によって双極子モーメントが変化する

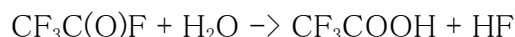
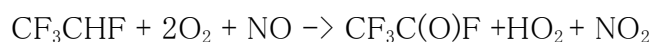
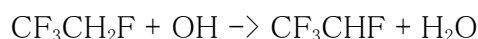
(2) たとえば、メタンは水田や湿地や家畜、一酸化二窒素は土壌内の微生物活動

(3) $K = [\text{CO}_2][\text{H}_2\text{O}]^2 / [\text{CH}_4] / [\text{O}_2]^2$

(4) 平衡定数から得られる計算値は 1.0×10^{-146} であるが、実際には平衡が成り立たず、常に大気への供給源が存在する定常状態であるため、実際の大気中濃度と大きく異なる。

(5) 生物生産が盛んな海域では、化学反応式右辺の溶存 CO_2 が生体内に固定され系から除去される。したがって、平衡は右に動く。

(6) ハイドロフルオロカーボンは代替フロン的一种であり、塩素原子によるオゾン層破壊のメカニズムは発生しない。しかしながら OH ラジカルなどによる分解過程で、トリフルオロ酢酸といった難分解性のフッ素化有機酸を形成する。この化合物は有機フッ素化合物に分類され、とくに水圏中に残留する。工業的に有用とされる新規化合物が、環境中では未知の反応により、のちに環境影響を与える可能性があるということについて、記述されることを想定している。上記解答に対応する化学反応式は、



が正確な反応経路であるが、普遍的に起こる大気化学反応の記述があれば十分である。

V

機器分析によく使われるエックス線についてその基礎的な知識を問うた。

問1

X線は電磁波の一種である。その波長は $0.1 \sim 100 \text{ \AA}$ 程度であり、これは原子の大きさと同様のレベルである。このことから、原子レベルの物質の構造を解析することに適している。1895年にレントゲンによって発見された。電子が急に速度を失うことにより放射される連続X線や、内殻電子の遷移に伴う特性X線がある。X線は物質を透過し、気体を電離し、写真乾板を感光させる性質がある。また、蛍光作用や化学作用などもあり、生体にも影響を与える。これらの性質を利用して、分析化学、医療をはじめ、現代社会の様々なところで使用されている。

問2

X線の発生方法のひとつにX線管球による方法がある。これは、実験室における汎用的なX線分析装置に広く用いられている。重金属でできたターゲットに高速の電子を衝突させることにより、そのエネルギーの大部分は熱に変わるが、X線も発生する。発生したX線はターゲットの元素に関連した特定の波長を持つ固有X線と、様々な波長からなる連続X線からなる。高速の電子はターゲットの原子の内殻電子を弾き飛ばすことにより、空孔を発生させ、不安定状態から電子の遷移により固有X線を発生する。また、電子の減速により連続X線が発生する。

問 3

物質に X 線が照射されると、一部は散乱や回折現象を引き起こす。また、一部は吸収されることにより蛍光 X 線を発生あるいは化学反応や写真反応を生じる。また残りについては透過する。主な現象として、光電効果、レイリー散乱、コンプトン散乱、電子対生成などが挙げられる。

問 4

結晶質の物質に特定の波長の X 線を照射すると、レイリー散乱が生じて回折現象が発生する。その結晶面の格子間隔を d 、X 線の入射角を θ とすると、 $2d\sin\theta = n\lambda$ を満たす X 線が減衰せずに反射することができる。 n は 1、2 といった整数であり、回折の次数である。

問 5

X 線の検出器のひとつとして、比例計数管がある。ガスフロー型の比例計数管は円筒中にアルゴンとメタンを 9:1 で混合した PR ガスを流し、その中心に芯線を張り、円筒と芯線の間を高電圧を印加する。入射窓から X 線が入射するとガスが電離することによる電離電流が発生し、これを検出することにより X 線を検出する。

問 6

粉末 X 線回折法

結晶質である分析試料を粉末にした状態で一定波長の X 線のある角度をもって照射すると、試料の結晶面の格子間隔に関して、ブラッグの反射条件を満たした X 線が反射する。様々な角度からの反射 X 線を検出することにより、試料の様々な結晶面についての格子間隔を測定することができる。格子面間隔は結晶に特有なことから、それらのデータを解析することで試料結晶の同定を行うことができる。

蛍光 X 線分析法

分析試料に X 線を照射すると、試料を構成する原子の中の電子がその軌道から弾き飛ばされ、空孔となる。この状態は不安定であるため、より上のエネルギー準位の電子が遷移する。このエネルギー差に相当する蛍光 X 線が発生する。元素ごとに電子のエネルギー準位は異なり、この蛍光 X 線のエネルギー（または波長）を分析することにより、元素の種類が分かる。また、蛍光 X 線の強度を標準試料と比較することにより、定量分析を行うことができる。

VI

出題の意図：

この問題は、大学院での量子力学・理論化学・物性理論などの分野において不可欠な基礎的スキルである変分法の理解と応用力、ならびに波動関数の数学的操作能力を評価すること

を目的として出題されている。特に以下の3点に重点を置いて構成されている。

1 次元調和振動子という典型的な量子系を題材に、変分法を用いた量子状態の近似計算と波動関数の性質の解析的理解という、量子力学の中核的スキルを段階的に問う構成になっている。大学院レベルの専門教育への準備段階として、解析力、思考力、そして物理的直観力を総合的に評価する内容である。

1. 解析的な計算能力と数学的操作力の評価 (問1・問2・問6)

(1) 問1: 波動関数の規格化

・正規化の操作を通じて、ガウス関数型の波動関数を扱う能力と、定積分の公式を用いた計算スキルを確認する。これは量子力学における基礎中の基礎であり、解析的計算を厭わずに丁寧に処理できる力を評価する。

(2) 問2: エネルギー期待値の計算

・与えられた仮の波動関数に対して Hamilton 演算子を作用させ、その期待値を計算する問題であり、演算子の取り扱いと期待値計算の手順を正しく理解しているかを問う。

(3) 問6: 波動関数の直交性の証明

・最適化された2つの波動関数が互いに直交することを積分を通じて示す問題であり、量子力学の線形代数的側面(正規直交性)への理解を確認する。

2. 変分法の理解と応用力の評価 (問3・問4)

(1) 問3: エネルギー期待値の最小化と最適パラメータの導出

・変分法の基本的原理「エネルギー期待値が固有値より常に大きい(等しいのは固有関数の場合のみ)」に基づき、変分パラメータを最適化する思考プロセスを評価する。パラメータ依存性を解析し、最小点を見つけてそこから固有エネルギーを導く操作は、理論物理・理論化学の計算基礎として極めて重要である。

(2) 問4: 異なる波動関数に基づく変分法の再適用

・問3とは異なる形の試行関数(変数付きガウス関数)を用いて再度エネルギー最適化を行う問題であり、変分法の柔軟な応用と最適条件導出における手順の定着を確認する。

3. 量子論的概念理解と物理的解釈力の評価 (問5)

問5: エネルギー差とゼロ点振動エネルギーの比較

・ゼロ点エネルギーの定義を理解しているか、また、変分法で得られた近似値の物理的意味を把握しているかを確認する問題である。単なる計算にとどまらず、得られた値の解釈と意味づけができるかを評価する。

問1. $\int_{-\infty}^{\infty} |\psi_1(x)|^2 dx = 1$ となるように A を定める. 定積分の公式を用いると,

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi_1(x)|^2 dx = A^2 \sqrt{\frac{\pi}{2a}} = 1$$

よって, $A = \left(\frac{2a}{\pi}\right)^{1/4}$ となり, 規格化された波動関数は $\psi_1(x) = \left(\frac{2a}{\pi}\right)^{1/4} \exp(-ax^2)$ となる.

また, $\int_{-\infty}^{\infty} |\psi_2(x)|^2 dx = 1$ となるように B を定める. 定積分の公式を用いると $B = \left(\frac{32b^3}{\pi}\right)^{1/4}$ となり, $\psi_2(x) = \left(\frac{32b^3}{\pi}\right)^{1/4} x \exp(-bx^2)$ となる.

問2.

$$\int \psi_1^*(x) \psi_2(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ax^2) \exp(-ax^2) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-2ax^2) dx$$

$$\begin{aligned}
\int \psi_1^*(x) \hat{H} \psi_1(x) dx &= \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ax^2) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \right] \exp(-ax^2) dx \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ax^2) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} (4a^2 x^2 - 2a) \exp(-ax^2) + \frac{1}{2} kx^2 \exp(-ax^2) \right] dx \\
&= \left[-\frac{\hbar^2}{2m} 4a^2 + \frac{1}{2} k \right] \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \exp(-2ax^2) dx + \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) (-2a) \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-2ax^2) dx
\end{aligned}$$

問 1 で与えた積分公式を利用すると,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-2ax^2) dx = \left(\frac{\pi}{2a} \right)^{1/2}, \quad \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \exp(-2ax^2) dx = \frac{1}{4a} \left(\frac{\pi}{2a} \right)^{1/2}$$

よって,

$$\begin{aligned}
\varepsilon(a) &= \int \psi_1^*(x) \hat{H} \psi_1(x) dx / \int \psi_1^*(x) \psi_1(x) dx = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} 4a^2 + \frac{1}{2} k \right) \frac{1}{4a} + \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) (-2a) \\
&= \frac{\hbar^2 a}{2m} + \frac{k}{8a}
\end{aligned}$$

問 3. a と他の定数がは全て正であり, $\varepsilon(a)$ は常に正で, $a > 0$ で第 1 項は単調増加, 第 2 項は単調に減少する. $d\varepsilon(a)/da = \hbar^2/2m - k/8a^2 = 0$ となるから, $a = (mk)^{1/2}/2\hbar$ で $\varepsilon(a)$ は最小となる. この a を $\varepsilon(a)$ に代入して計算するとエネルギー固有値 E_1 が得られる.

$$E_1 = \frac{\hbar(mk)^{1/2}}{4m} + \frac{\hbar k}{4(mk)^{1/2}} = \frac{h}{4\pi} \left(\frac{k}{m} \right)^{1/2} = \frac{h\nu}{2}$$

ここで, $\nu = (1/2\pi)(k/m)^{1/2}$ は調和振動子の固有振動数である. したがって, E_1 はゼロ点振動エネルギーに等しい.

問 4. 問 3 と同様の計算を行うと, $\varepsilon(b) = (3\hbar^2/2m)b + (3k/8)b^{-1}$ となる. $d\varepsilon(b)/db = (3\hbar^2/2m) - (3k/8)b^{-2} = 0$ より, $b = (mk)^{1/2}/2\hbar$. これより, $E_2 = (3/2)h\nu$ となる.

問 5.

$$\frac{E_2 - E_1}{E_1} = \frac{\frac{3}{2} - \frac{1}{2}}{\frac{1}{2}} = 2$$

よってゼロ点振動エネルギーの 2 倍である.

問 6. 最適化された a と b が互いに等しいので, $b = a$ とおいて部分積分の公式 ($\int u dv = uv - \int v du$) を利用して計算すると

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^*(x) \psi_2(x) dx = AB \int_{-\infty}^{\infty} x \exp(-2ax^2) dx$$

$$u = x \text{ (したがって, } du = dx)$$

$$dv = \exp(-2ax^2)dx \text{ (したがって, } v = \int \exp(-2ax^2)dx \text{ を計算する必要がある)}$$

問1で示した公式を用いると

$$v = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-2ax^2) dx = \sqrt{\frac{\pi}{2a}} \quad (a > 0)$$

ゆえに

$$AB \int_{-\infty}^{\infty} x \exp(-2ax^2) dx = AB \left[\sqrt{\frac{\pi}{2a}} x \right]_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \sqrt{\frac{\pi}{2a}} dx = 0 - \sqrt{\frac{\pi}{2a}} [x]_{-\infty}^{\infty} = 0$$

あるいは、もとの式にある $x \exp(-2ax^2)$ は奇関数なので $-\infty$ から $+\infty$ の区間で積分するとゼロになるでも OK.

VII

【解答】

- 1) $dU = TdS - pdV$
- 2) 同じ。正しい。
- 3) a: エントロピー、b: 内部エネルギー
- 4) $dS \geq dq/T$ $dU \leq TdS + dw$
- 5) $dA \leq dw$
- 6) 同じ値を得る。
- 7) 可逆過程
- 8) dA

【出題の意図】

熱力学の重要な諸量の定義や基本的な公式について理解できているかを問うとともに、特にヘルムホルツエネルギーの理解を問う。

VIII

(物質創成系 1)

解答例

問1.

2-methylpropane の塩素化と臭素化について、位置選択性を決める段階である水素引抜き段階のエンタルピー変化をそれぞれ計算すると、

1 位塩素化 (第一級ラジカルが生じる過程) $\Delta H^\circ = -9 \text{ kJ/mol}$

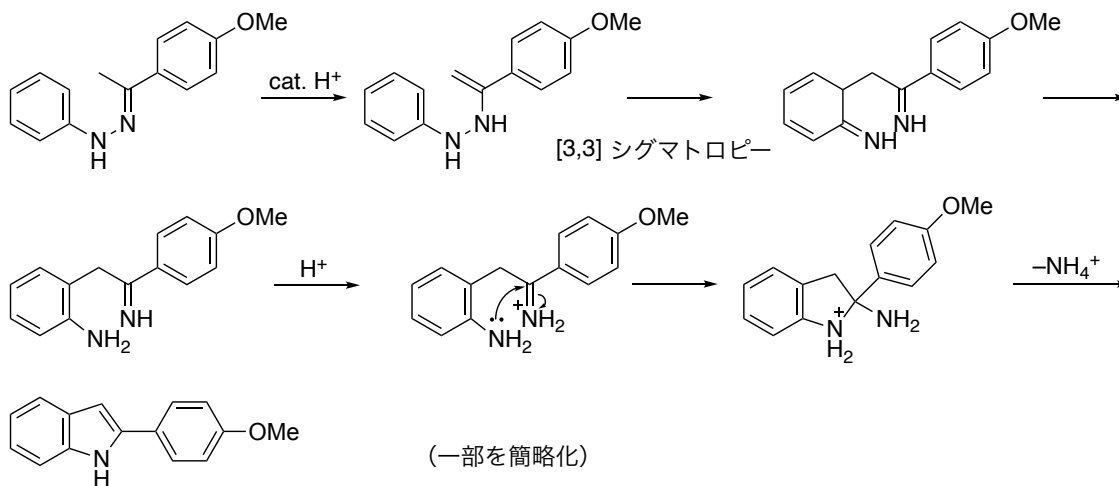
2 位塩素化（第三級ラジカルが生じる過程） $\Delta H^\circ = -26 \text{ kJ/mol}$

1 位臭素化（第一級ラジカルが生じる過程） $\Delta H^\circ = +56 \text{ kJ mol}^{-1}$

2 位臭素化（第三級ラジカルが生じる過程） $\Delta H^\circ = +39 \text{ kJ mol}^{-1}$

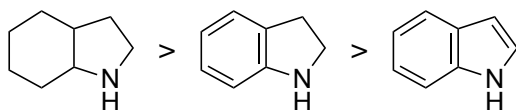
となり、塩素化は発熱的で、臭素化は吸熱的である。塩素化と臭素化いずれにおいても、1 位での反応と 2 位での反応のエネルギー差は 17 kJ/mol で後者がより起こりやすい。ハモンドの仮説より、発熱過程である塩素化の水素引き抜き段階の遷移状態の構造は、出発物の構造に似ている。出発物における構造は一つであり、当然ながらエネルギー差は 0 なので、第三級ラジカルに至る遷移状態と第一級ラジカルに至る遷移状態のエネルギー差も小さく（0 に近い）、位置選択性は低くなる。一方、吸熱過程である臭素化の水素引き抜き段階の遷移状態の構造は、生成物の構造に似ている。生成物の二つの構造のエネルギー差は 17 kJ/mol であり、第三級ラジカルに至る遷移状態と第一級ラジカルに至る遷移状態のエネルギー差もそれに近く、位置選択性は高くなる。したがって、2-methylpropane の臭素化の位置選択性は、塩素化と比べて高い。

問 2.



問 3.

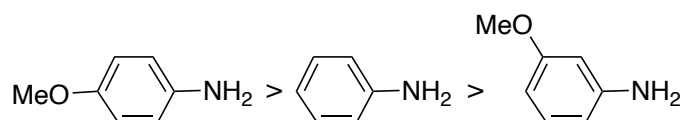
(1)



塩基性の強さは、上記の順となる。含窒素化合物の塩基性は、窒素上の非共有電

子対の局在度が高くなるほど強くなり、その局在度が上記の順となる。すなわち、左の脂肪族アミンでは 100%窒素上に局在化しているのに対して、真ん中の化合物では共鳴効果によりベンゼン環上にいくらか非局在化しており、右のインドールでは、非共有電子対が芳香族性を示す π 電子に使われていて、ほぼ非局在化している。

(2)



塩基性の強さは、窒素上の電子密度に依存し、上記の順となる。この場合は、無置換のアニリンとそれにメトキシ基がパラ位あるいはメタ位に置換したものの比較となり、メトキシ基の効果を考慮することになる。パラ位のメトキシ基は、共鳴効果における電子供与基として働き、窒素が結合した炭素上の電子密度が高くなるため、無置換のアニリンと比べて窒素上の電子密度が高まる。一方、メタ位のメトキシ基は、窒素には共鳴効果を与えることはなく、その誘起効果における電子求引性によって、4 結合離れるものの窒素上の電子密度を下げるため、無置換のアニリンよりも塩基性が下がる。

問 4.

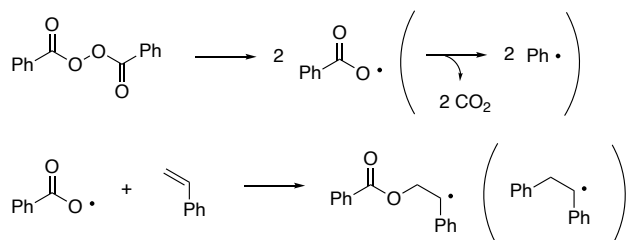
(1) 酸化的付加, トランスメタル化, 還元的脱離

(2) パラジウムは (1) の三つの素反応の全てを起こせるが、マグネシウムは還元的脱離を起こせないので、触媒サイクルを成立させることができず、触媒とはならない。

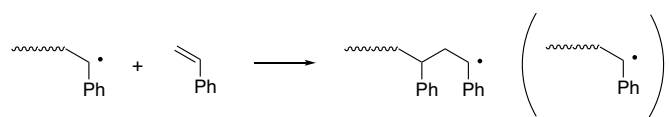
問 5.

(1)

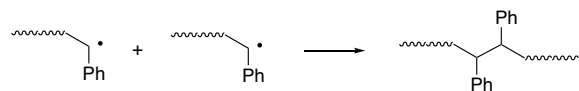
開始反応



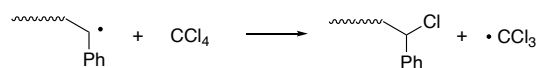
成長反応



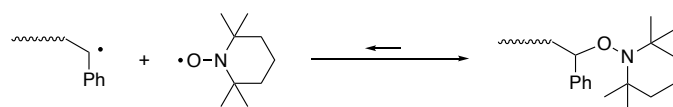
再結合停止反応



連鎖移動反応



(2)



- (3) TEMPO が成長ラジカル末端と可逆的に結合かつ解離することで、大きく休止種に偏った成長種との平衡になる。これにより、系内のラジカル濃度を極端に低く保つことができ、停止反応や連鎖移動反応を抑制しながら重合を進行させることができるから。

出題意図

問 1.

炭化水素のハロゲン化の機構と反応の熱力学に関する理解度を問う。

問 2.

シグマトロピー転位に関する理解度を問う。

問 3.

含窒素化合物の塩基性度に関する理解度を問う。

問 4.

パラジウム触媒クロスカップリング反応に関する理解度を問う。

問 5.

(1) ラジカル重合反応の素反応を問うた。

(2) リビングラジカル重合反応の基本である休止種と成長種の平衡を問うた。また、リビングラジカル重合がなぜ達成されるのかを問うた。

IX

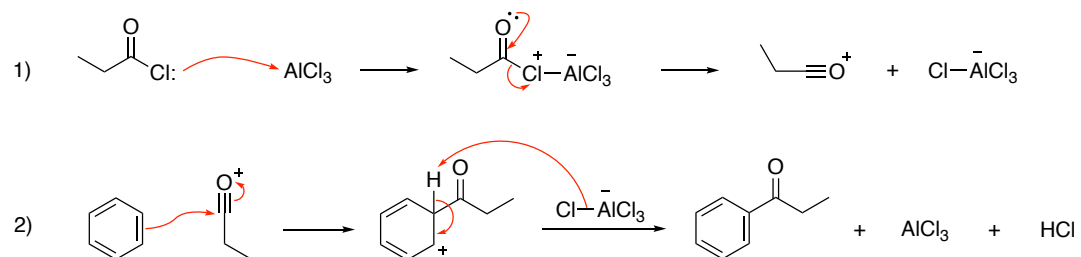
解答例

問 1.

(a) ③ (b) ② (c) ① (d) ④

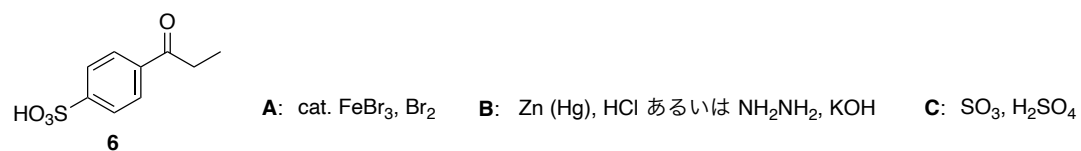
問 2.

(1)



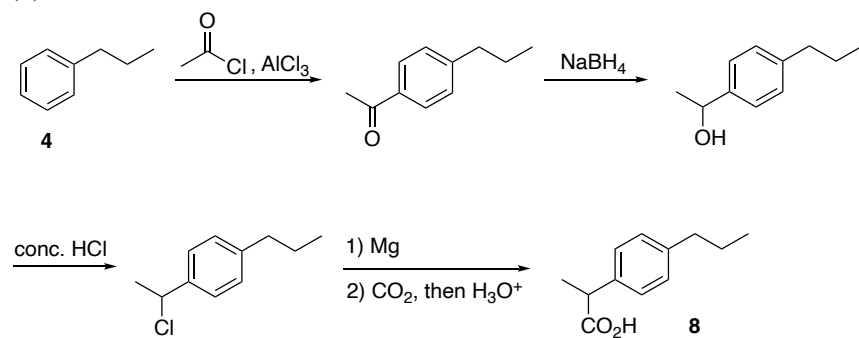
理由：生成物とAlCl₃が安定な錯体を形成するため。

(2)



(3) 多アルキル化及びカルボカチオン転位が起こるため。

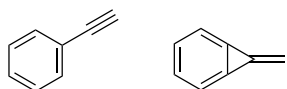
(4)



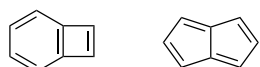
問 3.

(i)

芳香族化合物：



反芳香族化合物：



(ii)

A: S B: S C: S D: S

【出題意図】

問 1.

核磁気共鳴 (NMR) 分光法の基本原理とスペクトル解析に関する基礎知識を、選択肢形式により問うた。

問 2.

芳香族求電子置換反応および多段階変換に関する理解力を問う。

問 3.

有機分子の立体化学および芳香族性に関する理解力を問う。