大問 2A

・出題意図

水素と臭素から臭化水素が生成する反応を題材として、素反応の理解および反応速度式の導出に関する問題を出題しました。本問題では、反応機構中に反応中間体が関与するため、その濃度を扱う際には定常状態近似を適用する必要があります。この近似を正しく用いることで初めて、実験速度式と整合した速度表式が導出されます。本課題を通じて、学生が素反応の概念と定常状態近似の意義を十分に理解しているかを確認することを意図しました。

・講評

問 1 解答　ア（3）；イ（4）と（5）；ウ（7）；エ（6）

各素反応が開始反応、成長反応、阻害反応、停止反応のいずれに当てはまるかを問う問題です。高い正答率でした。

問 2 解答　オ　$k_2[\mathrm{Br}][\mathrm{H_2}] - k_{-2}[\mathrm{HBr}][\mathrm{H}] + k_3[\mathrm{H}][\mathrm{Br_2}]$；カ　$k_2[\mathrm{Br}][\mathrm{H_2}] - k_{-2}[\mathrm{HBr}][\mathrm{H}] - k_3[\mathrm{H}][\mathrm{Br_2}]$

；キ　$2k_1[\mathrm{Br_2}][\mathrm{M}] - 2k_{-1}[\mathrm{Br}]^2[\mathrm{M}] - k_2[\mathrm{Br}][\mathrm{H_2}] + k_{-2}[\mathrm{HBr}][\mathrm{H}] + k_3[\mathrm{H}][\mathrm{Br_2}]$

各素反応から[HBr], [H], および[Br]の反応速度式を導く問題です。高い正答率でした。

問 3 解答　ク　$\dfrac{k_2\left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{\frac{1}{2}}[\mathrm{H_2}][\mathrm{Br_2}]^{\frac{1}{2}}}{k_{-2}[\mathrm{HBr}] + k_3[\mathrm{Br_2}]}$；ケ　$\left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{\frac{1}{2}}[\mathrm{Br_2}]^{\frac{1}{2}}$

問 2 の結果をもとに、反応中間体である[H]および[Br]の濃度を導く問題です。中程度の正答率でした。

問 4 解答　コ　$k_2\left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{\frac{1}{2}}$　；サ　$\dfrac{k_{-2}}{k_3}$

水素と臭素から臭化水素が生成する反応について、実験的に求められた反応速度式　$\dfrac{1}{2}\dfrac{\mathrm{d}[\mathrm{HBr}]}{\mathrm{d}t} = \dfrac{k[\mathrm{H_2}][\mathrm{Br_2}]^{\frac{1}{2}}}{1+k'[\mathrm{HBr}][\mathrm{Br_2}]^{-1}}$　に現れる k および k' を導く問題です。中程度の正答率でした。

問 5 解答　シ　$k_2\left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{\frac{1}{2}}[\mathrm{H_2}][\mathrm{Br_2}]^{\frac{1}{2}}$

$\mathrm{H_2}$ (g)と $\mathrm{Br_2}$ (g)から反応を開始した際の初期段階に対する反応速度式を導く問題です。中程度の正答率でした。

大問 2B

出題意図

分子レベルで化学現象を理解する上で, 最も基本となるのは水素原子の電子状態すなわち原子軌道です。これを踏まえ,「水素原子に関する基礎事項」に加え「量子化学における基本的かつ重要な内容」を問うことで, 理解の度合いを試験するのが本出題の意図です。量子化学の入門レベルの内容ですが, 以下の問すべてにおいて低い正答率でした。

問 1　解答 (a) 0, 1, 2, 3. 4　(b)　0, ±1, ±2

問題文に記してあるように水素原子の電子状態すなわち原子軌道は主量子数, 角運動量量子数, 磁気量子数で指定されます。量子数のとり得る値は必ず覚えておくべきものです。しかし, 正答できた受験生は半数もいませんでした。

問 2　解答　（選択肢）(b)　$\frac{1}{3}E_n + \frac{2}{3}E_{n'}$

主量子数が異なる 2 つの固有関数の重ね合わせ状態ですので, ハミルトン演算子 $\hat{H}$ の固有状態ではありません。エネルギー期待値を計算する際は, 2 つの固有関数の固有値がそれぞれ E_n, $E_{n'}$ であることと, 異なる固有値の固有関数は互いに直交することを用いれば解答できます。エネルギー期待値まで正答できた受験生はごく少数に留まりました。

問 3　解答　$|R_{n1}(r)|r^2$

Born の確率解釈によると, 波動関数の絶対値の 2 乗は確率を表します。球座標において電子を $r \sim r+\mathrm{d}r$, $\theta \sim \theta+\mathrm{d}\theta$, $\phi \sim \phi+\mathrm{d}\phi$ に見出す確率は $|\psi_{n1m}(r,\theta,\phi)|r^2\mathrm{d}r\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi$, 動径波動関数と球面調和関数を使うと $|R_{n1}(r)|^2|Y_{1m}(\theta,\phi)|^2\, r^2\mathrm{d}r\sin\theta\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\phi$ となります。球面調和関数は規格化されていると問題文にありますので, 角度 (θ,ϕ) の全領域に関して積分すると $|R_{n1}(r)|^2\, r^2\mathrm{d}r$ となります。確率密度で答えると $|R_{n1}(r)|^2\, r^2$ となります。

問 4　解答　(f)

主量子数と（軌道角運動量の代わりに）s, p, d, …の組み合わせで水素原子の原子軌道を指定することも多いです。原子軌道の形状は化学結合を理解する際に特に重要です。ここでは原子軌道の形状そのものではなく, 教科書でよく紹介されている動径方向の確率密度の形状を問いました。主量子数の増加とともに, 確率密度は中心から離れて動径方向に広がる傾向があります。また, 角運動量量子数に伴った角度方向の節（確率密度ゼロの点）を考慮すれば動径方向の節の数が分かります。これらの形状の特徴を捉えていれば正答できます。

問 5　解答　$\boxed{\text{ア}}$ $\mu_B Bm$　$\boxed{\text{イ}}$ $2l+1$

磁気量子数の名前の由来として，教科書でよく紹介されているゼーマン効果に関する問です。(3)式中の相互作用は演算子 $\hat{L}_z$ のみで表されています。更に，冒頭の問題文中で「波動（固有）関数 $\psi_{nlm}(r,\theta,\phi)$ は演算子 $\hat{L}_z$ の固有関数でもあり固有値は $\hbar m$ である」と与えていますので，「…」の内容を(3)式にそのまま適用すれば $\boxed{ア}$ の正答が得られます。また，問1(b)の一般化として $\boxed{イ}$ の正答が得られます。

問 6　解答　$\boxed{ウ}$　Z^2

原子核の電荷が Ze である水素類似原子（またはイオン）は，教科書でもよく取り上げられるので知識として答えることも可能です。または，問題文に「 (1)式中のクーロンポテンシャルが $-\dfrac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$ に置き換わる…」とあるので，電荷に関する部分が $e^2 \to Ze^2$ に置き換わると理解できれば，(2)式に代入することで正答できます。

大問　５A

問１　ほぼ理想溶液としてふるまうベンゼンとトルエンの混合溶液について、理想溶液が示す性質、物性についての知識を問う問題です。また後半部分では、溶液を構成する各成分の化学ポテンシャルの大小関係についての正しい理解があるかも問う問題となっています。

問２　理想溶液を構成する２つの液体成分を混合することによるギブズエネルギーの変化がどのように記述されるかを問う問題です。ギブズエネルギーと各成分の化学ポテンシャルの関係について、また、エントロピーとギブズエネルギーの関係について、正しい理解があれば正解できる問題となっています。また、巨視的なエンタルピー変化と微視的な分子間相互作用について理解できているかも問う問題となっています。

問３　実在溶液について、片方の成分がもう一方に比べて過剰にある場合に、その成分についてはラウール則が成り立つということを正しく理解しているかを問う問題となっています。また、実在溶液の蒸気圧と、分子間相互作用の関係について、理解できているかも問うています。

問４　理想溶液の混合エントロピーを、単純な格子モデルによる統計力学的な計算で導出することを求めています。ボルツマンの原理について正しい理解があるか、スターリングの近似式を使いこなす数学的な能力があるか、を問うています。

大問 5B　出題意図

核スピン波動関数や核スピン演算子についての基礎的な演算を通して、プロトンのスピンハミルトニアンの固有状態のエネルギー差がプロトン NMR ペクトルに現われる点が理解できているかを問う問題でした。また遷移モーメント演算子が与えられていた場合に遷移双極子モーメントを正しく求めることが可能かと問うことで、遷移双極子モーメントを正しく理解しているかという点を問いました。

問 1

スピン波動関数に対するスピン演算子の演算を行うことで、１スピン系のスピン固有状態のエネルギーを求める問題でした。空欄アおよび空欄イの固有状態のエネルギーが正しく求められていると、その差を求めることでウの回答が得られます。

ア　$-\frac{\hbar\gamma(1-\sigma)B}{2}$

イ　$\frac{\hbar\gamma(1-\sigma)B}{2}$

ウ　$\hbar\gamma(1-\sigma)B$

問 2

文中に与えられた 2 スピン波動関数（$\beta_1\beta_2$）へスピンハミルトニアンを作用させた結果を問う問題でした。演算を丁寧に行うことで以下の結果が得られ、

$$\hat{H}\beta_1\beta_2 = -\frac{\hbar\gamma(1-\sigma)B}{2}\beta_1\beta_2 - \frac{\hbar\gamma(1-\sigma)B}{2}\beta_1\beta_2 + \frac{hJ}{\hbar^2}(\hbar^2\frac{\alpha_1\alpha_2}{4} - \hbar^2\frac{\alpha_1\alpha_2}{4} + \hbar^2\frac{\beta_1\beta_2}{4})$$

$$= \quad (+\hbar\gamma(1-\sigma)B + \frac{hJ}{4})\beta_1\beta_2 \qquad \boxed{\text{エ}}$$

ここから、$\beta_1\beta_2$ はスピンハミルトニアンの固有状態であることも判ります。

問 3

固有状態の定義を理解できているかを問う問題でした。本文に与えられた情報と問２の結果から、$\alpha_1\alpha_2$ および $\beta_1\beta_2$ が固有状態であること、また、固有値の大小関係から $\phi_1 = \alpha_1\alpha_2$、　$\phi_4 = \beta_1\beta_2$ となります。

問４

本文の方針に従って $\alpha_1\beta_2$ と $\beta_1\alpha_2$ という２スピン関数の線形結合　$\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2 \pm \beta_1\alpha_2)$

を使って永年方程式を解きエネルギー固有値が求められるかを問う問題でした。

$$\begin{vmatrix} \langle\alpha_1\beta_2|\hat{H}|\alpha_1\beta_2\rangle - E & \langle\alpha_1\beta_2|\hat{H}|\alpha_2\beta_1\rangle \\ \langle\alpha_2\beta_1|\hat{H}|\alpha_1\beta_2\rangle & \langle\alpha_2\beta_1|\hat{H}|\alpha_2\beta_1\rangle - E \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -\frac{hJ}{4} - E & hj/2 \\ hj/2 & -\frac{hJ}{4} - E \end{vmatrix} = 0$$

$E = \frac{hJ}{4}, -\frac{3hJ}{4}$　　$J > 0$ なので　$E_2 = -\frac{3hJ}{4}$,　$E_3 = \frac{hj}{4}$　となります。

問５

遷移双極子モーメントを正しく理解し、求めることができるかを問う問題でした。

$\phi_1 = \alpha_1\alpha_2$ に$-\gamma B_1(I_{1x} + I_{2x})$を作用させると

$$-\gamma(I_{1x} + I_{2x})B_1\,\phi_1 = -\gamma B_1(I_{1x}\alpha_1\alpha_2 + I_{2x}\alpha_1\alpha_2) = -\frac{\gamma B_1\hbar}{2}(\beta_1\alpha_2 + \alpha_1\beta_2) = -\frac{\gamma B_1\hbar}{\sqrt{2}}\phi_3$$

となります。従ってϕ_1からϕ_3への遷移双極子モーメントは次のようになります。

$\int \phi_3\,(-\gamma B_1(I_{1x} + I_{2x}))\phi_1\,d\tau = \int \phi_3(-\frac{\gamma B_1\hbar}{\sqrt{2}}\phi_3)\,d\tau = -\frac{\gamma B_1\hbar}{\sqrt{2}}$

問６

エネルギー固有値から、$\phi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2 + \beta_1\alpha_2)$　であることを正しく求められているかを問う問題でした。この結論からエネルギー差は　$E_4 - E_3 = E_3 - E_1 = \hbar\gamma(1-\sigma)\mathrm{B}$ となります。