

第1問

【配点】

I

ア 2点

イ 2点

ウ 3点

エ 3点

II

オ 各1点×4

カ 2点

キ 記号・理由 各1点

ク 記号・理由 各1点

【解答】

I

ア メタンハイドレートの生成反応はエネルギーが低下する発熱反応であるため、低温では平衡が右へ偏る。また、気体粒子数が減少する反応であるため、高圧下で平衡が右へ偏る。(80字)

イ (1)-(2)×4+(3)×4+(4)×8より



ウ 燃焼したメタンハイドレート 4CH₄・23H₂O + (Q₁ - 4Q₂ + 4Q₃ + 8Q₄) [kJ] ……(答)

(= 478) の物質量は

$$\frac{1.0(\text{cm}^3) \times 0.91(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})}{478(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})} = 1.90 \times 10^{-3}(\text{mol})$$

であり、イの式より、この31倍の物質量のH₂Oが生ずるので、その物質量は
1.90 × 10⁻³ × 31

$$= 5.89 \times 10^{-2} \approx 5.9 \times 10^{-2}(\text{mol}) \quad \dots\dots(答)$$

エ 反応前の酸素の物質量は、

$$\frac{(5.1 \times 10^4)(\text{Pa}) \times (1.0 \times 10^{-3})(\text{m}^3)}{8.3 \times 273(\text{K})} = 2.25 \times 10^{-2}(\text{mol})$$

よって、この反応における量的変化は下の通り。

	4CH ₄ ・23H ₂ O + 8O ₂	→	4CO ₂ + 31H ₂ O	
反応前	1.90	22.5	0	0
変化量	-1.90	-15.2	+7.6	+58.9
反応後	0	7.3	7.6	58.9

(× 10⁻³ mol)

水が全て気体として存在するとすると、その分圧は

$$\frac{(58.9 \times 10^{-3})(\text{mol}) \times 8.3 \times (273 + 27)(\text{K})}{(1.0 \times 10^{-3})(\text{m}^3)} = 1.46 \times 10^5(\text{Pa})$$

これは27℃における水の飽和蒸気圧を超えているので、実際には水の一部が液体として存在しており、水蒸気分圧は飽和蒸気圧 3.5 × 10³ Pa である。

また、反応後のO₂、CO₂の分圧の和は、

$$\frac{(7.3 + 7.6) \times 10^{-3}(\text{mol}) \times 8.3 \times (273 + 27)(\text{K})}{(1.0 \times 10^{-3})(\text{m}^3)} = 3.71 \times 10^4(\text{Pa})$$

よって全圧は

$$\begin{aligned} & 3.71 \times 10^4 + 3.5 \times 10^3 \\ &= 4.06 \times 10^4 \approx 4.1 \times 10^4(\text{Pa}) \quad \dots\dots(答) \end{aligned}$$

II

オ a : k₁[E][S]b : k₂[E]·S]c : k₃[E]·S]d : (k₂ + k₃)[E]·S]

カ E·Sの生成と分解の速度が釣り合うので、

v₁ = v₄∴ k₁[E][S] = (k₂ + k₃)[E]·S]∴ K = $\frac{k_2 + k_3}{k_1} = \frac{[E][S]}{[E] \cdot S}$

よって、

 $\frac{k_2[E][S]}{K + [S]} = \frac{k_2[E]_T[S]}{[E] + [E] \cdot S} + [S]$ $= \frac{k_2[E]_T}{[E] + [E] \cdot S} [E] \cdot S$ $= k_2[E] \cdot S \quad (\because [E]_T = [E] + [E] \cdot S)$ $= v_2 \quad \blacksquare$

キ (A)

理由: K ≫ [S] なので K + [S] ≃ K と近似でき、し

たがって

 $v_2 = \frac{k_2[E]_T[S]}{K + [S]} \approx \frac{k_2[E]_T[S]}{K} \propto [S]$

となるから。

ク (D)

理由: K ≪ [S] なので K + [S] ≃ [S] と近似でき、

したがって

 $v_2 = \frac{k_2[E]_T[S]}{K + [S]} \approx \frac{k_2[E]_T[S]}{[S]} = k_2[E]_T(\text{定数})$

となるから。

【解説】

I

ア

問題のリード文末尾に、「メタン分子と水分子から

ハイドレートが形成され、全体としてエネルギーが低

下する」という一文がある。ここから、メタンハイド

レートの生成反応が発熱反応であることが読み取れる。

(もちろん、問題文に「低温ほど有利」という結論が書

かれているので、発熱反応であるということとは初めか

ら見えていたのだが。)よって、ルシャトリエの原理

により、温度を下げると平衡が右(発熱方向)へ移動

し、メタンハイドレートの収率が増加する。

また、メタンハイドレートの生成反応は、メタン

(気体) + 水(液体) → メタンハイドレート(固体)と

いう反応である。圧力を変えても、固体や液体の体積

は変化しないため、水やメタンハイドレートの濃度は変化しない。それに対し、気体であるメタンの濃度は、圧力を上げると増加する。その結果、メタン分子が水分子と衝突する頻度が上がり、右向きの反応の速度が増すため、平衡が右へ移動する。

以上のような因果関係を考慮すると、次のような答

— [不十分な答案例] —

メタンハイドレートの生成反応は、発熱反応で、粒子数が減少する反応であるので、ルシャトリエの原理により、低温・高圧にすると平衡が右へ移動する。

この答案は、「高圧にすると総粒子数を減らす方向に平衡が移動する」ということを前提としているが、それは反応に関与する物質が全て気体の場合に限られる。

高圧にする

→ 体積が減少する

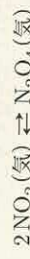
→ 総濃度が増加する

→ 総濃度を減少させようとする

→ 総粒子数が減る方向に平衡が移動する

という一連の議論は、反応に関与する物質が全て気体の場合にしか成り立たないものである。

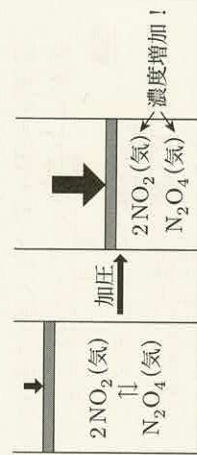
そもそも、「圧力を上げると総粒子数が減る方向に平衡が移動する」というのが成り立つ理由を、平衡定数を使って確認しておく。例えば、



という平衡の平衡定数は

$$K = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4(\text{気})]}{[\text{NO}_2(\text{気})]^2}$$

と表される。この容器を高圧することを考える。



仮に、加圧の結果体積が半分になり、[N₂O₄(気)]と[NO₂(気)]の両方が2倍に増加する。結果、

$$\frac{[\text{N}_2\text{O}_4(\text{気})]}{[\text{NO}_2(\text{気})]^2}$$

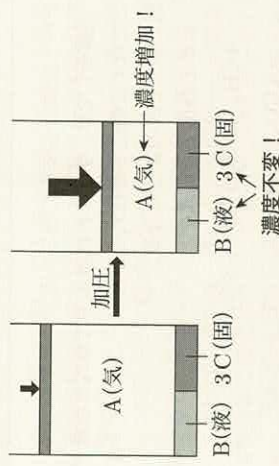
の値は $\frac{1}{2}$ 倍に減少し、K と一致しなくなってしまう。そこで、この分数の値を K に一致させようとし

て、[N₂O₄(気)]を増やし、[NO₂(気)]を減らす方向に平衡が移動する。すなわち、平衡がNO₂側からN₂O₄側へ、つまり粒子数を減らす方向へ移動する。

一方、仮に



という反応があったとしよう。そして、この容器の圧力を増加させ、体積を半分になり縮めたとき。



この加圧では、気体部分の体積は圧縮されるが、液体・固体部分の体積は変化しない。したがって、[A(気)]は2倍に増加するが、[B(液)]や[C(固)]は変化しない。したがって、

$$\frac{[\text{A (気)}][\text{B (液)}]}{[\text{C (固)}]^3}$$

の値は平衡定数 K に比べて小さくなるため、これを K と一致させるため、①の平衡は[A(気)]の値を減らすために平衡が右へ移動する。(なお、この場合、平衡が移動しても[B(液)]や[C(固)]の値は変化しないため、[A(気)]は元と全く同じ値にまで還元されることになる。)

①の反応は、液体や固体を含めれば、総粒子数が増加する反応である。しかし、高圧にすると、上記の考察により、平衡は右方向に移動する。よって、液体や固体を含む場合には、「高圧にすると総粒子数を減らす方向に平衡が移動する」ということが一般には成り立たないことが分かる。

一般に、液体や固体のモル濃度は一定であるため、平衡定数の式から液体や固体の濃度は除去して新たな定数を定義することができるとあった。したがって、気体同士の反応に対して成り立つ「高圧にすると総粒子数を減らす方向に平衡が移動する」という法則を、液体や固体を含む場合にも成り立つように一般化すると、

【KEY】

高圧にすると、気体の総粒子数を減らす方向に平衡が移動する。

となる。よって、本問の答案の論述においては、「高圧にすると平衡が右に移動する」ということの論拠を、

「粒子数が減少するから」ということに置いてはならない。「気体の粒子数が減少する反応であるから」や「気体と液体から固体が生成する形の反応であるから」ということ論拠を述べねばならない。

また、上記【KEY】から、

【KEY】

溶液中の平衡など、気体が関与しない反応では、加圧によって平衡は移動しない。

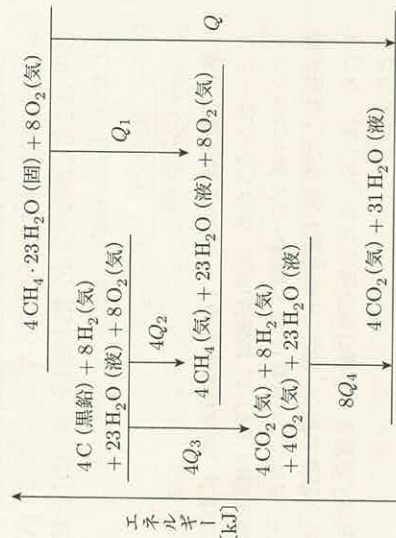
という注意点を併せて得られる。

イ【解答】では、与えられた熱化学方程式を加減することとで求める熱化学方程式を得たが、これをエネルギー図で解くと次のようになる。

求める熱化学方程式を



とおくと、次のようなエネルギー図が描ける。



上図より、

$$Q = Q_1 - 4Q_2 + 4Q_3 + 8Q_4$$

と表せるので、【解答】に示した熱化学方程式が得られる。

なお、本問に限った話ではないが、問題文の例に極力正確にならなくて済むという点によく注意すること。問題文に与えられた熱化学方程式は



のような形で書かれている。この例では、

- O_2 のように状態が明らかでないものも含めて、全ての物質の状態を明示する
- 反応熱の値には単位 [kJ] を付する

という書き方がなされている。よって、答案においても、この例にならった書き方をすべきである。

ウ【解答】を読んで、「メタンハイドレートに対して酸素が過剰に存在することを確認しなくてよいのか」と

疑問に思う人もいるだろう。だが、問題文に「完全燃焼」とあるので、メタンハイドレートに対して酸素は過剰に存在し、メタンハイドレートは全て燃焼し尽くすと考えてよい。ただし、これは結局次の問で、反応による量的変化の表を書いて確認することになる。

なお、 $4\text{CH}_4 \cdot 23\text{H}_2\text{O}$ の 4 というのは、 CH_4 だけを修飾しているのであって、「反応式の係数」ではないので、生成する水の物質量を

$$(1.90 \times 10^{-3})[\text{mol}] \times \frac{31}{4}$$

と計算してはならない点に注意せよ。

エ【解答】では、水が全て気体として存在すると仮定したときの水蒸気分圧を、状態方程式を用いて計算した。しかし、容器の体積が一定であることを用いて、反応前の 0°C における酸素の分圧から比例計算で計算すると、次のように簡単に飽和蒸気圧を超えることが確かめられる。

$$5.1 \times 10^4 [\text{Pa}] \\ \times \frac{(273 + 27) [\text{K}]}{273 [\text{K}]} \times \frac{58.9 \times 10^{-3} [\text{mol}]}{22.5 \times 10^{-3} [\text{mol}]} \\ > 5.1 \times 10^4 [\text{Pa}] \times 1 \times 1 \\ > 3.5 \times 10^3 [\text{Pa}]$$

II

オ 素反応 (反応が起こる仕組みを各段階に分解したもの) においては、反応速度は反応物の濃度の (係数乗付きの) 積に比例する。なお、平衡定数の定義式と混同して

$$v_1 = k_1 \frac{[\text{E} \cdot \text{S}]}{[\text{E}][\text{S}]}$$

などと書いてしまわないよう注意すること。

カ 本問は、次のような証明問題である。

【本問の構造】

仮定

$$\textcircled{1} v_1 = v_4 \text{ すなわち } k_1[\text{E}][\text{S}] = (k_2 + k_3)[\text{E} \cdot \text{S}]$$

$$\textcircled{2} v_2 = k_2[\text{E} \cdot \text{S}]$$

$$\textcircled{3} [\text{E}]_{\text{T}} = [\text{E}] + [\text{E} \cdot \text{S}]$$

$$\textcircled{4} K = \frac{k_2 + k_3}{k_1}$$

結論

$$v_2 = \frac{k_2[\text{E}][\text{S}]}{K + [\text{S}]} \quad \cdots \textcircled{5}$$

まず、 $\textcircled{1}$ と $\textcircled{4}$ から直ちに

$$K = \frac{[\text{E}][\text{S}]}{[\text{E} \cdot \text{S}]} \quad \cdots \textcircled{5}$$

という表式が得られる。後は、 $\textcircled{2}$ 、 $\textcircled{3}$ 、 $\textcircled{5}$ を変形して $\textcircled{4}$ を得ることが目標になる。

ここは、順方向に変形して考えるよりも、【解答】に示したように、 $\textcircled{4}$ の右辺側から出発して左辺側を持ち込むと考えやすい。

——【考えやすい順序】——

$$\frac{k_2[\text{E}][\text{S}]}{K + [\text{S}]} = \frac{k_2[\text{E}][\text{S}]}{[\text{E}][\text{S}] + [\text{S}]} \quad (\because \textcircled{5})$$

$$= \frac{k_2[\text{E}]_{\text{T}}[\text{E} \cdot \text{S}]}{[\text{E}] + [\text{E} \cdot \text{S}]} \quad (\because \textcircled{3})$$

$$= k_2[\text{E} \cdot \text{S}] \quad (\because \textcircled{2})$$

$$= v_2 \quad (\because \textcircled{2})$$

もちろん、このように $\textcircled{4}$ の右辺側から考えるのではなく、左辺側から考えて自然に $\textcircled{4}$ を導くことも可能である。その場合は、無目的に変形するのではなく、「消去されるべき変数と残すべき変数はそれぞれ何か」に注目するのが賢い。すなわち、使える条件式 $\textcircled{3}$ 、 $\textcircled{5}$ と、導くべき式 $\textcircled{4}$ を見比べて、消去すべき変数が何かを考えるのである。

登場する変数は、全部で $[\text{E}]$ 、 $[\text{S}]$ 、 $[\text{E} \cdot \text{S}]$ 、 $[\text{E}]_{\text{T}}$ の4つである。 $\textcircled{4}$ には $[\text{E}]_{\text{T}}$ と $[\text{S}]$ のみが含まれ、 $[\text{E}]$ や $[\text{E} \cdot \text{S}]$ は含まれない。また、 v_2 の表示式 $\textcircled{2}$ には $[\text{E} \cdot \text{S}]$ のみが含まれる。次のような順序で文字を消去すればよいことが分かる。

【文字の消去順序】

(1) まず $\textcircled{3}$ 、 $\textcircled{5}$ から、最も不要な文字 $[\text{E}]$ を消去する。

(2) 次に、得られた式を $[\text{E} \cdot \text{S}]$ について解き、 $[\text{E} \cdot \text{S}]$ を $[\text{E}]_{\text{T}}$ と $[\text{S}]$ を用いて表す。

(3) その式を $\textcircled{2}$ に代入して $[\text{E} \cdot \text{S}]$ を消去すれば、 v_2 を $[\text{E}]_{\text{T}}$ と $[\text{S}]$ だけで表すことができる。

この方針に従って解くと、以下のような答案になる。

——【別解例】——

$\textcircled{3}$ より

$$[\text{E}] = [\text{E}]_{\text{T}} - [\text{E} \cdot \text{S}]$$

これを $\textcircled{5}$ に代入して

$$K = \frac{([\text{E}]_{\text{T}} - [\text{E} \cdot \text{S}])[\text{S}]}{[\text{E} \cdot \text{S}]}$$

これを $[\text{E} \cdot \text{S}]$ について解くと

$$[\text{E} \cdot \text{S}] = \frac{[\text{E}]_{\text{T}}[\text{S}]}{K + [\text{S}]}$$

これを $\textcircled{2}$ に代入すると

$$v_2 = k_2[\text{E} \cdot \text{S}] = \frac{k_2[\text{E}]_{\text{T}}[\text{S}]}{K + [\text{S}]} \quad \blacksquare$$

キ 問題文には「インペルターゼ濃度が一定の場合」と書かれている。インペルターゼは酵素であり、式の上では E と表示されているものである。それゆえ、 $[\text{E}]$ が一定であるものと読んでしまいう人が見られるが、本

問では、問題の流れから考えて、 $[\text{E}]_{\text{T}}$ が一定であると考えらるべきである。

問力では、わざわざ v_2 を $[\text{E}]_{\text{T}}$ と $[\text{S}]$ の2つの変数によって表示する表式を導出させている。その上で、問キ、クでは、 v_2 の $[\text{S}]$ への依存性の傾向を問うている。したがって、本問の「インペルターゼ濃度が一定の場合」という条件は、「 v_2 が依存するもう一方の変数である $[\text{E}]_{\text{T}}$ の値は一定に保って考えた場合」という流れになつていないと捉えるのが自然である。

また、実際の実験のやり方から考えても、「酵素—基質複合体になつていないインペルターゼだけの濃度を一定に保つ」ということは困難である。それに対し、「インペルターゼの総濃度を一定に保つ」のであれば簡単である。最初に加えるインペルターゼの量を一定にしておけば、その後一部のインペルターゼが酵素—基質複合体に変化したとしても、インペルターゼの総濃度は一定に保たれているからである。そのような観点から、ここでは $[\text{E}]_{\text{T}}$ = 一定 と考えるべきであることが分かる。