

第1問

【配点】

I
ア
イ
ウ
エ
オ
カ
キ
ク
各1点×4
力
記号・理由
各1点
記号・理由
各1点

2点

2点

3点

3点

一方

2点

3点

一方

2点

3点

3点

一方

2点

3点

$$\text{また, 反応後の } \text{O}_2, \text{ CO}_2 \text{ の分圧の和は,}$$

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

よって全圧は

$$= 4.06 \times 10^4 + 3.5 \times 10^3 = 4.1 \times 10^4 [\text{Pa}] \quad \text{……答}$$

II

$$\begin{aligned} \text{オ} & \quad a : k_1[\text{E}][\text{S}] & b : k_2[\text{E} \cdot \text{S}] \\ & \quad c : k_3[\text{E} \cdot \text{S}] & d : (k_2 + k_3)[\text{E} \cdot \text{S}] \\ & \quad \text{カ} \quad \text{E} \cdot \text{S} \text{ の生成と分解の速度がつり合うので,} \\ & \quad \text{力} \quad \text{平衡が右へ移動する。} \end{aligned}$$

【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、高压下で平衡が右へ偏る。(80字)

イ $(1)-(2) \times 4 + (3) \times 4 + (4) \times 8$ より
 $4 \text{CH}_4 \cdot 23 \text{H}_2\text{O} \text{ (固)} + 8 \text{O}_2 \text{ (気)}$

$= 4 \text{CO}_2 \text{ (気)} + 31 \text{H}_2\text{O} \text{ (液)}$
 $+ (Q_1 - 4Q_2 + 4Q_3 + 8Q_4) [\text{kJ}] \quad \text{……答}$

ウ 燃焼したメタンハイドレート $4 \text{CH}_4 \cdot 23 \text{H}_2\text{O}$ ($= 478$) 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 H_2O が生成するので、その物質量は

$1.90 \times 10^{-3} \times 31 = 5.9 \times 10^{-2} [\text{mol}] \quad \text{……答}$

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。

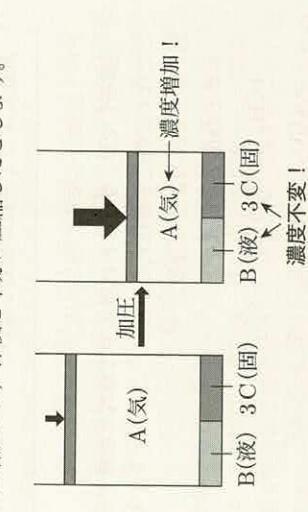
$4 \text{CH}_4 \cdot 23 \text{H}_2\text{O} + 8 \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{CO}_2 + 31 \text{H}_2\text{O}$			
反応前	1.90	22.5	0
変化量	-1.90	-15.2	+7.6
反応後	0	7.3	7.6

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

これは 27°C における水の飽和蒸気压を超えており、水蒸気の分圧は一部が液体として存在しており、水蒸気の分圧は飽和蒸気压 $3.5 \times 10^3 \text{ Pa}$ である。

て、 $[\text{N}_2\text{O}_4 \text{ (気)}]$ を増やし、 $[\text{NO}_2 \text{ (気)}]$ を減らす方向に平衡が移動する。すなわち、平衡が NO_2 側へ、つまり粒子数を減らす方向へ移動する。

一方、仮に
 ① という反応があつたとしよう。そして、この容器の圧力を増加させ、体積を半分に圧縮したとしよう。



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、 $[\text{A} \text{ (気)}]$ は2倍に増加するが、 $[\text{B} \text{ (液)}]$ や $[\text{C} \text{ (固)}]$ は変化しない。したがって、

$$[\text{C} \text{ (固)}]^3$$

$$[\text{A} \text{ (気)}][\text{B} \text{ (液)}]$$

この値は平衡定数 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 $[\text{A} \text{ (気)}]$ 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、 $[\text{B} \text{ (液)}]$ や $[\text{C} \text{ (固)}]$ の値は変化しない。したがって、 $[\text{A} \text{ (気)}]$ は元と全く同じ値にまで復元されることがある。)

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、高压にすると、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、「高压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のであった。したがって、気体同士の反応に対して成り立つ「高压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一般化する。

【KEY】 **高压にすると、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、「高压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ある。しかし、「気体の粒子数が生成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」ということを論理せねばならない。

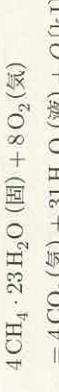
また、上記【KEY】から、

【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。

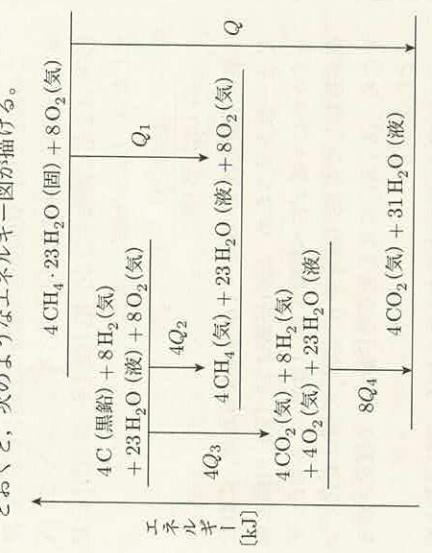
という注意点も併せて得られる。

イ 【解答】では、与えられた熱化学方程式を加減することで求められる熱化学方程式を得たが、これをエネルギー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、本間に限った話ではないが、問題文の例に極力正確にならって答える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、

- O₂の状態が明確かなものも含めて、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、答えるときも、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、これは結局次の間工で、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、4CH₄ · 23H₂Oの4というものは、CH₄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の分圧を、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压を超えることが確かめられる。

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

オ 素反応（反応が起ころ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

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

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

- ① $v_1 = v_4$ すなわち $k_1[\text{E} \cdot \text{S}] = (k_2 + k_3)[\text{E} \cdot \text{S}]$
- ② $v_2 = k_2[\text{E} \cdot \text{S}]$
- ③ $[\text{E}]_{\text{T}} = [\text{E}] + [\text{E} \cdot \text{S}]$
- ④ $K = \frac{([\text{E}]_{\text{T}} - [\text{E} \cdot \text{S})][\text{S}]}{[\text{E} \cdot \text{S}]}$

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

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

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

これを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、[E]が一定であるものと読んでもしまう人が見られるが、本

問では、問題の流れから考えて、[E]_Tが一定であると考えるべきである。

問力では、わざわざ v_2 を [E]_T と [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 [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 [E]_T の値は一定に保つて考えた場合」といいう流れになっている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。それに對し、「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も、ここでは [E]_T = 一定と考えるべきであることが分かる。

もちろん、このように★の右辺側から考えるのでではなく、左辺側から考えて自然に★を導くことも可能である。その場合は、無目的に変形するではなく、「消去されるべき変数と残すべき変数はそれ何か」に注目するのが賢い。すなわち、使える条件式③、⑤と、導くべき式★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 [E]、[S]、[E]、[S]、[E]_T の 4 つである。★には [E]_T と [S] のみが含まれ、[E] や [E] · [S] は含まれない。また、 v_2 の表示式②には [E] · [S] のみが含まれる。次の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③、⑤から、最も不要な文字 [E] を消去する。
- (2) 次に、得られた式を [E] · [S] について解き、[E] · [S] を [E]_T と [S] を用いて表す。
- (3) その式を②に代入して [E] · [S] を消去すれば、 v_2 を [E]_T と [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】

③より

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

これを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 [E] · [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

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

まず、①と④から直ちに

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

という表式が得られる。後は、②、③、⑤を変形して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よりも、【解答】に示したように、★の右辺側から出発して左辺側に持ち込むと考えやすい。