

# 2017年度 東京大学 前期 化学

## 第1問 酸素を含む化合物の構造決定, 合成繊維

出題範囲	酸素を含む化合物, 合成繊維
難易度	★★☆☆☆
所要時間	15分
傾向と対策	今年は問題の構成が大きく変わり, 有機化学が第1問で出題された。また, いままで大問が前半後半と分かれた2部構成だったのに対し, 本年度の第1問は1部のみであり, 実質的に問題量が半減している。さらに, 内容も典型的な構造決定の問題であるから, 本番では完答することが求められる問題であろう。

### 解答

- ア a: 塩化カルシウム  
b: 水酸化ナトリウム (または酸化カルシウム)

- イ 分子式  $C_4H_6O_2$   
(過程) 分子量は86であるから, 燃焼させたAの物質量は

$$\frac{43.0}{1000} \text{ g} \times \frac{1}{86 \text{ g/mol}} = 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

水分子として塩化カルシウム管に吸収された水素原子の物質量は

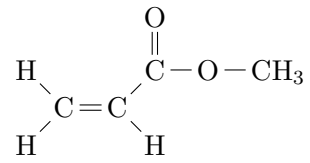
$$\frac{27.0}{1000} \text{ g} \times \frac{2}{18 \text{ g/mol}} = 3.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

二酸化炭素原子として水酸化ナトリウム管に吸収された炭素原子の物質量は

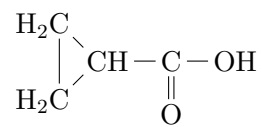
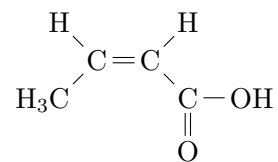
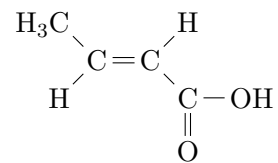
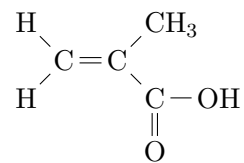
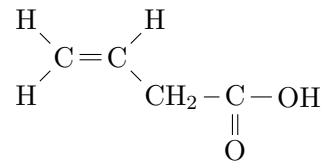
$$\frac{88.0}{1000} \text{ g} \times \frac{1}{44 \text{ g/mol}} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

である。よって, A 1 mol あたり, 水素原子 6.0 mol, 炭素原子 4.0 mol が含まれ, これらは分子量 86 のうち 54 を占める。よって, 酸素が占める分子量は 32。以上より, 分子式は  $C_4H_6O_2$  である。

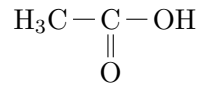
ウ



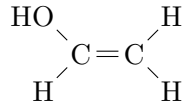
エ



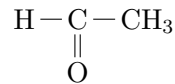
オ (E)



(F)



(G)



カ  $1.0 \times 10^3$  個

(過程) C に含まれる窒素原子はすべてアクリロニトリル由来で、1 分子のアクリロニトリルは 1 つの N 原子を含む。アクリロニトリルの分子量が 53，混合の物質質量比が 2 : 1 ゆえ

$$9.60 \times 10^4 \times \frac{2}{86.0 + 53.0 \times 2} = 1000 \approx 1.0 \times 10^3 \text{ 個}$$

キ カルボキシ基と水分子が水素結合を形成し、架橋により形成された三次元網目構造の中に水分子が取り込まれていくから。

### 解説

#### ア 難易度 ★★☆☆☆

炭素・水素・酸素からなる有機化合物の組成を決定するときに、化合物を完全燃焼させて**塩化カルシウム** → ソーダ石灰の順に通して水と二酸化炭素を収集するのが典型である。しかし、ソーダ石灰は酸化カルシウムを濃水酸化ナトリウム水溶液に浸して乾燥させた混合物であり、本問では、「化合物」との指定があるから、ソーダ石灰の成分である**水酸化ナトリウム**，または**酸化カルシウム**を解答とした。ただ、実際の採点ではソーダ石灰でも正解になった可能性はあるだろう。

## イ 難易度 ★☆☆☆☆

ほぼ解答のとおりである。解答では計算を簡単にするために特殊な方法を用いたが、一般的な解法も以下に記す。

(別解)

$$\text{C} : \text{H} : \text{O} = \frac{88.0}{44.0} : \frac{27.0 \times 2.0}{18.0} : \frac{43.0 - 88.0 \times \frac{12.0}{44.0} - 27.0 \times \frac{2.0}{18.0}}{16.0} = 2 : 3 : 1$$

であるから、組成式は  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$  である。よって分子式は  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_n$  とおけるから、 $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$  の式量が 43 であることより

$$43n = 86 \quad \therefore n = 2$$

である。よって、分子式は  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$  となる。

## ウ 難易度 ★☆☆☆☆

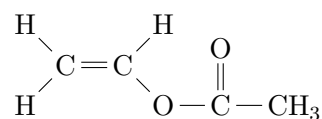
「B を加水分解して得られた生成物の一つは、三つの炭素原子をもつカルボン酸」とある。B の炭素数が 4 であることから、エステルをつくる 2 つの化合物のうち、ヒドロキシ基をもつ物質はメタノールであり、炭素間二重結合はカルボン酸のほうにあるとわかる。これらの情報から解答の構造式が決定する。

## エ 難易度 ★★☆☆☆

化合物 D の分子式は  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$  であるから、不飽和度 2 であることより、カルボキシ基以外に炭素間二重結合 1 つか、環結合 1 つをもつとわかる。環構造を忘れないように注意。また、幾何異性体は区別すること。

## オ 難易度 ★★☆☆☆

A を加水分解して得られる化合物 E, F のうち、F は不安定ですみやかに化合物 G に変化するとあるから、F はエノール型のアルコール、G はケト型の化合物であることを即座に思いつくべきである。また、設問の条件より、A および B はアルデヒド基をもたない。したがって、ギ酸エステルではなく、エステル結合をつくるカルボン酸の炭素数は必ず 2 以上である。以上から E, F, G の構造が決定する。E, F, G は順に酢酸、ビニルアルコール、アセトアルデヒドである。参考までに、化合物 A (酢酸ビニル) の構造式は次のとおり。



**カ 難易度 ★★☆☆☆**

解答のとおりである。付加重合であるから繰り返し単位の分子量は

$$(\text{Aの分子量}) + (\text{アクリロニトリルの分子量}) \times 2 = 86.0 + 53.0 \times 2 = 192$$

であることに気をつける。

一見難しく見えるかもしれないが、考え方も難しくないので必ず得点すべき問題である。

**キ 難易度 ★★★☆☆**

解答のとおり理由である。架橋により三次元網目構造が形成されるが、エステル結合を加水分解すると網目構造の中にカルボキシ基をもつようになる。この高分子化合物に水を加えると、網目構造の中のカルボキシ基と水分子が水素結合を形成するため水を保持する。また、浸透圧の関係で網目構造の中に続々と水分子が入っていき網目構造が広がるので、水をどんどん吸収して体積が増加する。このような高分子化合物のことを吸水性高分子とよぶ。

(小山裕幸, 小林秀成, 安河内巧, 村上善樹)

## 2017年度 東京大学 前期 化学

### 第2問 金属イオンの系統分離，窒素を含む化合物の反応

出題範囲	金属イオンの系統分離，窒素
難易度	★★★☆☆
所要時間	25分
傾向と対策	例年通り，無機化学と理論化学の複合問題で，第1問や第3問に比べると解きづらい問題であった。Iは金属の定性分析に関する問題であり，どの元素がどの実験で析出するかを考えて解き進めたい。オは考え方も計算もそれほど複雑ではないので，なるべく正答したい。IIはキにおいて，オストワルト法に出てくる反応式を思い浮かべられるかどうか，クにおいてキにでてきた反応式を使うことに気づくかがそれぞれカギとなった。コは見慣れない問題だが，与えられた電子式から考えられるようになっているので，正答したい問題であった。

#### 解答

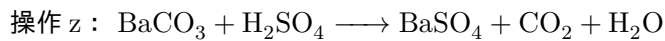
I

ア

(1) 光を当てる。

(2) ギ酸

イ



ウ

操作 a：煮沸する。

操作 b：希硝酸を加え加熱する。

操作 c：アンモニア水を過剰に加える。

エ

炎色：赤

元素：リチウム

オ  $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

(過程)  $\text{CuS}$  のみが沈殿する条件は

$$K_{sp}(\text{CuS}) < [\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}] \quad \text{かつ} \quad K_{sp}(\text{ZnS}) \geq [\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}]$$

$$\frac{K_{sp}(\text{CuS})}{[\text{Cu}^{2+}]} < [\text{S}^{2-}] \leq \frac{K_{sp}(\text{ZnS})}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

であるから、これに与えられた値を代入すると

$$\frac{6.5 \times 10^{-30} (\text{mol/L})^2}{5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}} < [\text{S}^{2-}] \leq \frac{3.0 \times 10^{-18} (\text{mol/L})^2}{1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}}$$

$$\therefore 1.3 \times 10^{-28} \text{ mol/L} < [\text{S}^{2-}] \leq 3.0 \times 10^{-17} \text{ mol/L} \quad \dots\dots ①$$

ここで、電離定数の定義より  $K_1[\text{H}_2\text{S}] = [\text{H}^+][\text{HS}^-]$ ,  $K_2[\text{HS}^-] = [\text{H}^+][\text{S}^{2-}]$  であるから、 $[\text{S}^{2-}] = \frac{K_1 K_2 [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2}$  となる。これを①に代入し、さらに  $K_1, K_2, [\text{H}_2\text{S}]$  の値を代入すると

$$1.3 \times 10^{-28} \text{ mol/L} < \frac{1.2 \times 10^{-22} (\text{mol/L})^3}{[\text{H}^+]^2} \leq 3.0 \times 10^{-17} \text{ mol/L} \quad \dots\dots ②$$

である。よって、 $[\text{H}^+]$  の下限は②の右側の不等式をみればよく

$$4.0 \times 10^{-6} (\text{mol/L})^2 \leq [\text{H}^+]^2 \quad \therefore 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \leq [\text{H}^+]$$

以上より、求める答えは  $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  である。

II

カ 最大の酸化数をとる窒素化合物：  $\text{HNO}_3$  酸化数： +5

最小の酸化数をとる窒素化合物：  $\text{NH}_3$  酸化数： -3

キ  $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$

ク  $\text{NO}$  が硝酸と反応するので、キの反応の逆反応が同時に起こる、すなわちキは可逆反応である。したがって、平衡状態では平衡定数を  $K$  として

$$K = \frac{[\text{HNO}_3]^2[\text{NO}]}{[\text{NO}_2]^3[\text{H}_2\text{O}]}$$

が成立し、この式から  $\text{NO}$  と  $\text{NO}_2$  の割合がともに硝酸濃度に依存するとわかる。

ケ 化学反応式：  $\text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{HNO}_3 + \text{KHSO}_4$

理由： この反応は濃硫酸の不揮発性を利用して、硝酸のみを気体として取り出し蒸留しているが、濃塩酸は揮発性の酸であるから不適。

コ 反応：発熱反応

理由：NO<sub>2</sub>分子は不対電子をもっており、2つのNO<sub>2</sub>分子が不対電子を出し合って共有結合することでN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>が生じる。不対電子よりも共有電子対である方が安定だから、N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>分子の方が安定でよりエネルギーが低い。よって、N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>が生じる反応は発熱反応である。

### 解説

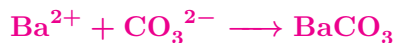
I

#### ア 難易度 ★★☆☆☆

(1)はハロゲン化銀に感光性があることを問う問題である。感光性とは**光を当てる**と分解しやすいという性質である。臭化銀AgBrが感光材に用いられていることを思い出せば解答できる。(2)は典型的な問題である。下線部は銀鏡反応の説明であるが、銀鏡反応を示す脂肪酸(=カルボン酸)でもっとも分子量が小さいのは**酢酸**である。

#### イ 難易度 ★★☆☆☆

操作xを行う前の段階で、8つの金属イオンからすでにPb<sup>2+</sup>、Ag<sup>+</sup>が除かれていることに注意。操作xでは、炭酸塩で水に不溶である炭酸バリウムBaCO<sub>3</sub>が沈殿として得られる。



また、操作yによって硫化水素が水溶液中から除かれる。最後に操作zによって弱酸遊離が起こる。BaCO<sub>3</sub>は弱酸である炭酸の塩なので、硫酸を加えると以下の反応により水と二酸化炭素が発生し、硫酸バリウムBaSO<sub>4</sub>の沈殿を得る。



#### ウ 難易度 ★★☆☆☆

まず、**煮沸する**ことで水溶液中の硫化水素を取り除く。次に、**希硝酸を加えて加熱する**ことで、通じた硫化水素により還元されてできたFe<sup>2+</sup>を酸化しFe<sup>3+</sup>に戻す。最後に、**アンモニア水を過剰に加える**ことで、Zn<sup>2+</sup>はNH<sub>3</sub>が4つ配位結合した錯イオンとなり、Al<sup>3+</sup>とFe<sup>3+</sup>はそれぞれAl(OH)<sub>3</sub>とFe(OH)<sub>3</sub>の沈殿を形成する。

#### エ 難易度 ★☆☆☆☆

金属イオンの系統分離で、最後まで水溶液中に残るのはアルカリ金属のイオンであることが多い。本問も最後の実験4でBa<sup>2+</sup>をBaSO<sub>4</sub>として沈殿させると、残りはLi<sup>+</sup>である。**リチウム**は**赤色の炎色反応**を示す。



**オ 難易度 ★★★☆☆**

$\text{Cu}^{2+}$  と  $\text{Zn}^{2+}$  が溶けている水溶液に硫化水素を通すとき、 $\text{Cu}^{2+}$  は酸・中・塩基性条件下で、 $\text{Zn}^{2+}$  は中・塩基性条件下で硫化物の沈殿を生じる。本問では、それを電離定数と溶解度積を用いて定量的に考察している。解法の説明は解答のとおりである。

$\text{CuS}$  が沈殿し  $\text{ZnS}$  が沈殿しない条件は、イオン化合物がすべて溶解していると仮定したときのモル濃度の積を考えればよい。

## II

**カ 難易度 ★☆☆☆☆**

窒素原子は5つの価電子をもつので、最外殻電子8個のときに安定化することを考慮すると、最大の酸化数は+5、最小の酸化数は-3までとることができる。実際に、前者の酸化数をとる物質として  $\text{HNO}_3$ 、後者の酸化数をとる物質として  $\text{NH}_3$  が挙がる。

**キ 難易度 ★★★☆☆**

設問クの解説を参照のこと。

**ク 難易度 ★★★★★**

設問キにおいては、オストワルト法の第3式だと気づくことがポイントであった。 $\text{NO}_2$  は温水中で解答のような反応を起こし、これにより発生する硝酸が酸性雨の原因の1つである。

設問クにおいては、キの反応が可逆反応だろうということに気づくことがポイントである。説明を簡単にするために、銀  $\text{Ag}$  を濃/希硝酸に溶かしたときの化学反応式は



である。

しかし、実は硝酸の濃度の大小にかかわらず、この2つの反応がともに起こるのだというのが設問の主張である。可逆反応であれば、化学平衡の法則の式

$$K = \frac{[\text{HNO}_3]^2[\text{NO}]}{[\text{NO}_2]^3[\text{H}_2\text{O}]}$$

を議論の道具に用いることができる。以下、平衡定数による議論を行う。

i) 濃硝酸のとき

$$\frac{[\text{HNO}_3]^2[\text{NO}]}{[\text{NO}_2]^3[\text{H}_2\text{O}]} > K$$

となるので、モル濃度の積を  $K$  に等しくする方向、すなわち二酸化窒素が生成する方向に平衡が移動する。このとき、②の反応で発生した  $\text{NO}$  が使われ、 $\text{NO}_2$  が発生すると考えられる。よって、濃硝酸による酸化では主に  $\text{NO}_2$  が発生する。

ii) 希硝酸のとき

$$\frac{[\text{HNO}_3]^2[\text{NO}]}{[\text{NO}_2]^3[\text{H}_2\text{O}]} < K$$

となるので、モル濃度の積を  $K$  に等しくする方向、すなわち一酸化窒素が生成する方向に平衡が移動する。このとき、①の反応で発生した  $\text{NO}_2$  が使われ、 $\text{NO}$  が発生すると考えられる。よって、希硝酸による酸化では主に  $\text{NO}$  が発生する。

これが、イオン化傾向の小さい金属を酸化するとき、発生する気体の割合が硝酸の濃度に依存する原因である。

なお、設問キの解答の反応式は、一般的に高温の水中での反応である。常温の水中における  $\text{NO}_2$  と水の反応には  $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$  も存在し、設問キだけに答えるならこの反応式を書いても正解だと考えられる。ただし、設問クにつながらず手詰まりになってしまうため、別解とはしていない。

#### ケ 難易度 ★★★☆☆

基本的な揮発性酸の遊離反応である。この現象が起こることは、反応式も含め教科書に記載があるので、空で書けるようにしておこう。反応は硫酸水素塩で止まっており、硫酸塩ではないことに注意。また、これは不揮発性の酸を用いて揮発性の酸を遊離させる反応であるから、揮発性の酸である濃塩酸を用いることはできない。

#### コ 難易度 ★★★☆☆

共有結合においては、基本的にそれぞれの原子の最外殻電子が8個になるように電子を共有すると、最も安定する。 $\text{NO}_2$  の  $\text{N}$  原子の最外殻電子は7個である。ここで、 $\text{NO}_2$  の電子式を見ると、 $\text{NO}_2$  2つが結合し  $\text{N}_2\text{O}_4$  になるときに  $\text{N}$  原子の1つの不対電子を出し合って共有結合をつくると、窒素原子の最外殻電子数が8になり安定化すると考えられる。安定化するとエネルギーが小さくなるから、その分のエネルギーを反応の際、熱として放出する。よってこの反応は**発熱反応**である。

( 小山裕幸, 小林秀成, 安河内巧, 小林新九郎 )

## 2017年度 東京大学 前期 化学

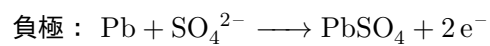
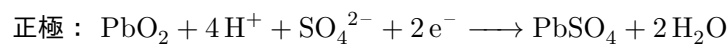
### 第3問 鉛蓄電池を用いた電気分解，アンモニア生成の化学平衡

出題範囲	電気化学，平衡
難易度	★★☆☆☆
所要時間	20分
傾向と対策	<p>今年は問題の構成が大きく変わり，理論化学が第3問で出題され，Ⅰ，Ⅱの2部構成となった。Ⅰは鉛蓄電池と水の電気分解，Ⅱはアンモニアの生成反応の化学平衡についての問題であった。Ⅱでは，圧平衡定数を用いた量的関係の考察が出たほかは基本的な内容ばかりで，扱っている題材も見慣れた問題であったことから，解きやすいと感じる受験生が多かったと思われる。</p>

#### 解答

Ⅰ

ア



イ

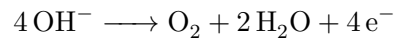
正極： (3)

負極： (2)

ウ

(i) 酸素

(根拠) 白金電極 B は水の電気分解における陽極なので、起こる反応は



であり、酸素が発生する。

(ii)  $1.0 \times 10^{-3}$  mol

(過程) 鉛蓄電池では、1 mol の電子が流れる間に 1 mol の硫酸 (分子量 98.1) が消費され、1 mol の水 (分子量 18.0) が発生するので電解液は 80.1 g 消費される。図 3-2 より、1000 秒間の電気分解で電解液の重量が 0.320 g 減少したことから、この間に流れた電子は

$$\frac{-0.320}{-98.1 + 18.0} \doteq 4.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

である。(i) の反応式の係数比より、白金電極 B で発生した酸素の物質量は

$$4.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \frac{1}{4} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

(iii)  $2.6 \times 10^{-2}$  L

(過程) 捕集した気体における水蒸気分圧は、27°C での水の飽和蒸気圧と考えられるので、 $4.3 \times 10^3$  Pa である。発生した酸素分圧は  $1.013 \times 10^5 - 4.3 \times 10^3 = 9.70 \times 10^4$  Pa となる。気体の状態方程式より、求める体積を  $V$  [L] とすると、

$$9.70 \times 10^4 \text{ Pa} \times V = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L/K} \times (27 + 273) \text{ K}$$

$$V = 2.567 \cdots \times 10^{-2} \text{ L}$$

よって、捕集した気体の体積は、 $2.6 \times 10^{-2}$  L。

II

エ

a-2, b-1

オ

(3)

カ

0.40 mol

キ

$$Q_1 = \frac{\left(\frac{1}{10}P\right)^2}{\left(\frac{7}{10}P\right) \times \left(\frac{2}{10}P\right)^3} = \frac{25}{14P^2}$$

$$K_P = \frac{\left(\frac{1}{7}P\right)^2}{\left(\frac{4}{7}P\right) \times \left(\frac{2}{7}P\right)^3} = \frac{49}{32P^2}$$

$Q_1 > K_P$  であるから、 $Q$  を小さくする方向、すなわち逆反応の方向に平衡が移動する。

**解説**

I

**ア 難易度 ★☆☆☆☆**

鉛蓄電池の電極上のイオン反応式は頻出なので、少なくとも、両極で  $\text{PbSO}_4$  が析出することは覚えておくべきである。

**イ 難易度 ★★☆☆☆**

設問アで記述した反応式より、電子が 2 mol やり取りされると、電解液では硫酸が 2 mol 減って水が 2 mol 増え、各電極では酸化鉛 (IV) と鉛 1 mol がともに硫酸鉛 (II) になる。よって、電子が 2 mol やり取りされたときの質量の変化は

$$\text{電解液の質量減少} : 98.1 \text{ g} \times 2 - 18.0 \text{ g} \times 2 = 160.2 \text{ g}$$

$$\text{正極の質量増加} : 96.1 \text{ g} - 32.0 \text{ g} = 64.1 \text{ g}$$

$$\text{負極の質量増加} : 96.1 \text{ g}$$

である。これらと、電解液の重量変化が (6) であることから、正極のものが (3)、負極のものが (2) であるとわかる。

**ウ 難易度 ★★★☆☆**

解法の説明は解答のとおりである。東大化学ではよくあることだが、計算が面倒なのでミスをしないように気をつけること。

## II

## エ 難易度 ★☆☆☆☆

ルシャトリエの原理による基本的な平衡の移動の説明を求められる設問である。平衡の化学反応式と反応が発熱か吸熱かを確認して、 $\text{NH}_3$ の生成率を上げたければどうするかを考える。

## オ 難易度 ★☆☆☆☆

触媒を用いると、化学反応の活性化エネルギーが小さくなるために、正反応・逆反応ともに反応速度が大きくなる。しかしそれ以外は変化しないので、アンモニアの生成率は変化しない。このことから、アンモニアの生成率が早く一定になっている、つまり早く反応が平衡状態に到達している(3)が、触媒を加えた際の生成率の時間変化の曲線である。

## カ 難易度 ★★☆☆☆

等温、同体積であるなら、気体の物質量は分圧に比例することを考える。

実験1において、加えた $\text{N}_2$ は3.0 mol、 $\text{H}_2$ は6.0 molであるから、反応開始前の $\text{N}_2$ と $\text{H}_2$ の物質量の比は1:2であり、分圧比も1:2である。以下では $\text{N}_2$ と $\text{H}_2$ の分圧をそれぞれ $p$  [Pa]、 $2p$  [Pa]とおく。実験1においては容器の体積が一定なので、気体の分圧はその物質量に比例する。平衡に達したときの $\text{H}_2$ の分圧は反応開始前における $\text{H}_2$ の分圧の0.9倍とあるので、平衡状態における $\text{H}_2$ の分圧は $1.8p$  [Pa]である。

[Pa]	$\text{N}_2$	+	$3\text{H}_2$	$\rightleftharpoons$	$2\text{NH}_3$
反応前	$p$		$2p$		0
変化量	$-0.2 \times \frac{1}{3}p$		$-0.2p$		$+0.2 \times \frac{2}{3}p$
平衡後	$\frac{2.8}{3}p$		$1.8p$		$\frac{0.4}{3}p$

$\text{H}_2$ の分圧が $2p$  [Pa]のとき $\text{H}_2$ の物質量は6.0 molだったので、求める $\text{NH}_3$ の物質量は

$$6.0 \text{ mol} \times \frac{\left(\frac{0.4}{3}\right)}{2} = 0.40 \text{ mol}$$

である。

## キ 難易度 ★★☆☆☆

解答のとおりである。 $Q$ の値が $K_P$ からずれると、 $K_P$ の値に近づいていくように平衡が移動し、物質量に変化して新たな平衡状態に達する。

なお、本問の考察において、ルシャトリエの原理を用いることはできない。ルシャトリエの原理を適用する際に

は、変化させるものは示強変数（温度、圧力、濃度、密度など）でなければならないという前提がある。今回、 $N_2$ の濃度が大きくなることを考えると、ルシャトリエの原理を適用すれば、 $N_2$ の濃度を小さくする方向、すなわち平衡は右の正反応の方向に移動すると考えられる。しかし、反応系の温度、全圧一定に保ったまま窒素を加えたときはルシャトリエの原理は適用できない。ここで反応式をもう一度参照する。 $N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3$ であるが、もし平衡が右に移動したとすれば、最も反応式の係数が大きい $H_2$ が急激に減少していき、むしろ $N_2$ の濃度が大きくなる矛盾が生じる。これは、反応式の係数がもっとも小さい $N_2$ が気相中に大量に含まれている（モル分率にして $\frac{1}{2}$ 以上）特殊な条件下で起こることである。よって、平衡定数による平衡移動の考察が常に正しい結果を与える。

（小山裕幸，安河内巧，小林新九郎，田中佑磨）