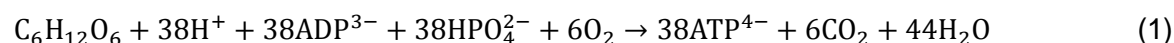


学生番号

氏名

- 提出する必要はありません。化学独自ホームページに掲載した解答例で考え方を確認してください。
- 得られた数値は有効桁数に留意し、単位を付けること。計算問題では数値だけではなく、必ず計算の過程も示すこと。
- 解答用スペースは用意していないので、別紙に解答すること。

問題 1.000 mol のグルコース  $C_6H_{12}O_6$  が完全に二酸化炭素  $CO_2$  と水  $H_2O$  に分解されて 38.00 mol の ATP が合成される共役反応を以下に示す。



標準状態 ( $1.013 \times 10^5$  Pa, 298.2 K) におけるこの共役反応の  $\Delta G$  は  $-1680$  kJ/mol である。以下の各問に答えなさい。

問 1 反応(1)の共役反応には以下のグルコースの燃焼反応が含まれる。

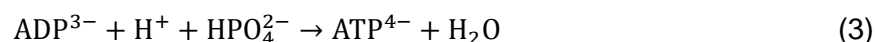


以下の表 1 に示した数値を用いて、この反応の  $\Delta G$  を求めなさい。計算では必ず途中の過程も示しなさい。得られた数値の有効桁数は 4 桁とすること。

表 1 標準エンタルピー  $H^\circ$  と標準エントロピー  $S^\circ$

	$H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S^\circ / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
$C_6H_{12}O_6$ (solid)	-1274.5	210.3
$O_2$ (gas)	0	205.13
$CO_2$ (gas)	-393.53	213.63
$H_2O$ (liquid)	-285.83	69.91

問 2 反応(1)の  $\Delta G$  と問 1 で得られた  $\Delta G$  より、共役反応中に含まれる以下の ATP 合成反応の  $\Delta G$  を求め、この反応が自発的に起こらないことを説明しなさい。計算では必ず途中の過程も示しなさい。得られた数値の有効桁数は 4 桁とすること。



問 3 ビーカーの中では ATP 合成反応は自発的に起きない。その理由を理解の範囲で考えて説明してください(試みて下さい)。

解答例

問 1

$\Delta H$ 、 $\Delta S$ 、 $\Delta G$  を順次計算してゆく。変化量は変化後から変化前を引いたものである。

$\Delta H$  は

$$\Delta H = \{6 \times (-393.53) + 6 \times (-285.83)\} - \{(-1274.5) + 6 \times 0\} = -4076.2 + 1274.5 = -2828.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

減少している。

$\Delta S$  は

$$\Delta S = 6 \times 213.63 + 6 \times 69.91 - \{210.3 + 6 \times 205.13\} = 1701.2 - 1441.1 = 260.1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

乱雑さは増大している。

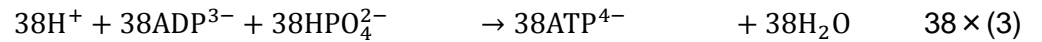
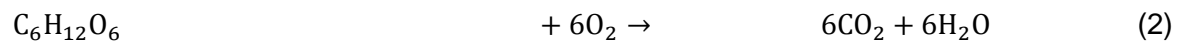
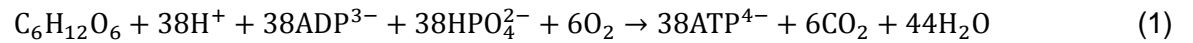
$\Delta G$  は

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta H - T\Delta S = -2828.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 298.2 \text{ K} \times 260.1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -2828.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 77.562 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -2906 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

減少しているので、自発的に起きることがわかる。

問2

反応(1)から反応(2)を差し引くと



となるので、差し引いた値を38で割ると目的とする値が求められる。したがって、

$$\Delta G = \frac{-1680 - (-2906)}{38} = \frac{+1226}{38} = +32.26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

したがって、ATP合成反応は自発的に起こらないことが示された。

問3

以下は考え方の1つを示した例である。必ずしもすべてが明らかになっている訳ではないことを最初にコメントしておく。

表1を見ると、異なる気体状態の化学種やイオンであっても $S^\circ$ が極端に値が異なる訳ではないので、いま考える反応では $\Delta S = 0$ と仮定して考える。

負の電荷を3つもっている $\text{ADP}^{3-}$ に負の電荷を2つもっている $\text{HPO}_4^{2-}$ が結合しないと $\text{ATP}^{4-}$ が生成されないが、両者の間には次の式で表される強いクーロン斥力 $F_{\text{ADP}^{3-}-\text{HPO}_4^{2-}}$ が作用する。

$$F_{\text{ADP}^{3-}-\text{HPO}_4^{2-}} = k_0 \frac{Q_{\text{ADP}^{3-}} q_{\text{HPO}_4^{2-}}}{\epsilon_r r^2} = k_0 \frac{(-3e) \times (-2e)}{\epsilon_r r^2} = +k_0 \frac{6e^2}{\epsilon_r r^2} > 0$$

上式中の $k_0$ は比例定数（レポート課題3でも前出）、 $\epsilon_r$ は比誘電率（真空のときは1、水中では80程度）、 $e$ は電気素量である。 $\text{H}^+$ が $\text{ADP}^{3-}$ か $\text{HPO}_4^{2-}$ のどちらかの負電荷を1つ打ち消すとしても、以下の強いクーロン斥力が作用する。

$$F_{\text{ADP}^{3-}-\text{H}^+-\text{HPO}_4^{2-}} = +k_0 \frac{3e^2}{\epsilon_r r^2} \sim +k_0 \frac{4e^2}{\epsilon_r r^2} > 0$$

このため、両者は容易に近づくことができず、強いクーロン斥力はエンタルピー $H$ （原子間の引力によるポテンシャルエネルギー）を増加させる原因となる。この斥力によるポテンシャルエネルギーは温度換算では室温の数倍に相当するエネルギーである（ここで詳細は割愛する）。

したがって、反応後の $S$ が大きく増大しないという前提で、 $H$ だけが反応後に増加することを考えると、 $\Delta G > 0$ となり、自発的に $\text{ADP}^{3-}$ から $\text{ATP}^{4-}$ が合成されることは考えられない（吸エルゴン反応）。

以上のことから、 $\text{ADP}^{3-}$ と $\text{HPO}_4^{2-}$ の負電荷をある程度遮蔽しないと、ATP合成反応が起きないことが分かる。ATP合成酵素やミトコンドリアが私たちが親しんでいるコップやビーカーとは大きく異なる反応の環境をつくる役割を果たしていると考えられる。

上記の理解に沿って考えると、クエン酸回路では多価の陰イオンが関与しているので、吸エルゴン反応が多く、発エルゴン反応としてATP加水分解反応が多く関与して共役反応とななければならない理由が理解できる。