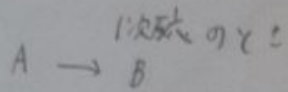


問1  
4)



$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

$$-\frac{d[A]}{[A]} = k dt$$

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = k t$$

$$-\ln[A] + \ln[A]_0 = k t$$

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = k t$$

時刻  $t$  のとき

$$\frac{[A]_0}{[A]} = e^{kt}$$

$$[A] = \frac{[A]_0}{e^{kt}}$$

$$= e^{-kt} [A]_0$$

半減期のとき  $[A] = \frac{1}{2} [A]_0$

$$\ln 2 = k t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

2次反応のとき

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

$$-\frac{d[A]}{[A]^2} = k dt$$

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = \int_0^t k dt$$

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k t$$

時刻  $t$  のとき

$$\frac{1}{[A]} = k t + \frac{1}{[A]_0}$$

$$[A] = \frac{1}{k t + 1/[A]_0}$$

半減期のとき  $[A] = \frac{1}{2} [A]_0$

$$\frac{1}{[A]} = k t_{1/2} + \frac{1}{[A]_0} \quad t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

①

(2)

時刻 $t$ (min)	0	10	20	30	40
濃度 $[A]$ (mol/L)	10.0	6.1	4.4	3.4	2.8

一次反応であると仮定したとき

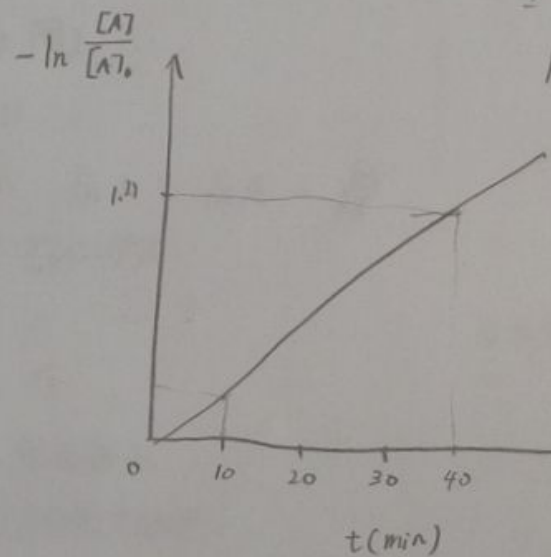
$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k t$$

$$[A]_0 = 10.0 \text{ mol/L}$$

$$\ln \frac{[A]_{40}}{[A]_0} = -k \times 40 (\text{min})$$

$$\ln \frac{[A]_{40}}{[A]_0} = \ln \frac{2.8}{10} = \ln 0.28 = -1.27$$

$$k = 0.0317 (\text{1/min})$$



$$\ln \frac{[A]_{10}}{[A]_0} = \ln 0.61 = -0.49 = -k \times 10$$

$$k = 0.049$$

$$\ln \frac{[A]_{20}}{[A]_0} = \ln 0.44 = -0.82 = -k \times 20$$

$$k = 0.042$$

$$\ln \frac{[A]_{30}}{[A]_0} = \ln 0.34 = -1.08 = -k \times 30$$

$$k = 0.036$$

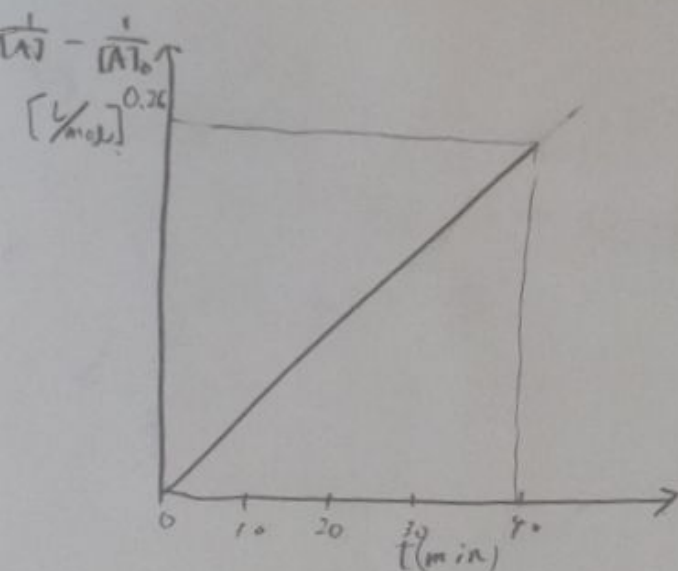
二次反応であると仮定したとき

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k t$$

$$\frac{1}{[A]_{10}} - \frac{1}{[A]_0} = \frac{1}{6.1} - \frac{1}{10} = \frac{39}{610} = k \times 10$$

$$\frac{1}{[A]_{20}} - \frac{1}{[A]_0} = \frac{1}{4.4} - \frac{1}{10} = \frac{56}{440} = k \times 20 \quad k = 0.0063$$

# 反応速度到達度評価 ②



二次反応である

反応速度定数  $0.0064 \text{ (L/mol}\cdot\text{min)}$

半減期

$$\frac{1}{[A]_0} = kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

$$= \frac{1}{0.0064 \times 10}$$

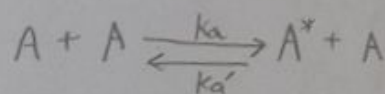
$$= \frac{1}{0.064}$$

$$= 15.625 \text{ 分}$$

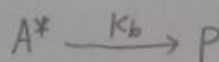
$$\approx 16 \text{ 分}$$

リンデマン - ヒンシェルウッド機構

スライドから見るように



$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_a[A]^2 - k_a'[A][A^*]$$



$$\frac{d[A^*]}{dt} = -k_b[A^*]$$

$$\ln 1 - \ln 50$$

(もし1分子のステップが十分に遅く律速段階に存在すれば、全反応は1次になる。)

$A^*$ の正味の生成速度に定常状態の近似を適用する。

(定常状態近似は、反応中間体の濃度変化が無視できるほど小さいと仮定される)

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_a[A]^2 - k_a'[A][A^*] - k_b[A^*] = 0$$

これを解くと

$$[A^*] = \frac{k_a[A]^2}{k_b + k_a'[A]}$$

よってPの生成速度は

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b[A^*] = \frac{k_a k_b [A]^2}{k_b + k_a'[A]} \leftarrow (\text{次で仮定})$$

$A^*$ とAの衝突により $A^*$ の失活の速度が、1分子の分解反応よりもずっと早ければ、つまり

$$k_a'[A][A^*] \gg k_b[A^*]$$

ならば  $[A^*]$  を消去すれば

$$k_a'[A] \gg k_b$$

式の分母の $k_b$ は無視して、次の式を得ることができ

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_a k_b}{k_a'} [A] \leftarrow \text{1次反応とみなせる}$$

(\*) 問2

(1)

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

①  $T$  = 725

② A

③  $E_a$

④ 頻度因子

⑤ 活性化エネルギー

⑥ 0

活性化エネルギーが0の場合

温度を変化させても反応速度は変化しない

(2) 手計算のやりかたをみる

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

$$35^\circ\text{C} \quad k = 3.80 \times 10^{-3} \text{ L/mol}\cdot\text{s}$$

$$50^\circ\text{C} \quad k = 2.67 \times 10^{-2} \text{ L/mol}\cdot\text{s}$$

$$R = 8.315 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$$

$E_a$  を求める

$$\ln(3.80 \times 10^{-3}) = \ln A - \frac{E_a}{RT_{35}} \quad \text{--- ①}$$

50°C の場合

$$\ln(2.67 \times 10^{-2}) = \ln A - \frac{E_a}{RT_{50}} \quad \text{--- ②}$$

$$\ln(3.80 \times 10^{-3}) - \ln(2.67 \times 10^{-2}) = \frac{E_a}{RT_{35}} - \frac{E_a}{RT_{50}}$$

$$\ln\left(\frac{3.80 \times 10^{-3}}{2.67 \times 10^{-2}}\right) = \frac{308 E_a - 323 E_a}{308 \times 323 \text{ K}}$$

$$E_a = 108,635 \text{ J} \quad E_a = 108 \text{ kJ}$$

$$2.67 \sqrt{3.80}$$

$$\times \frac{2.67}{1.300}$$

$$1 \times \frac{308}{2.67}$$

$$= 89$$

$$\frac{273}{0.8}$$

$$\frac{273}{2}$$



(3)

活性化エネルギー -

$$30.27 \text{ kJ/mol} \longrightarrow 5.32 \text{ kJ/mol}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

$$\ln \frac{k}{A} = - \frac{E_a}{RT}$$

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$E_a = 30.27 \text{ kJ/mol}$$

$$T = 300 \text{ K}$$

$$R = 8.315 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$$

酵素が存在しない場合の反応速度

$$k = Ae^{-\frac{30.27}{RT}}$$

酵素が存在する場合の反応速度

$$k' = Ae^{-\frac{5.32}{RT}}$$

$$\frac{k'}{k} = \frac{Ae^{-\frac{5.32}{RT}}}{Ae^{-\frac{30.27}{RT}}} = e^{-\frac{5.32}{RT} + \frac{30.27}{RT}}$$

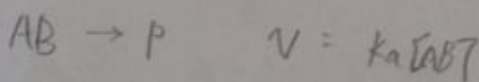
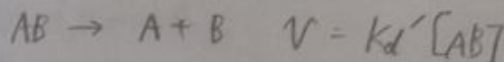
$$= e^{\frac{24.95 \text{ kJ/mol}}{RT}}$$

$$= e^{\frac{24.95 \times 10^3 \text{ J/mol}}{8.315 \times 300}}$$

$$= e^{\frac{30000}{24945}}$$

$$= e^{1.202} \approx 2.2 \times 10^0 \text{ 倍大}$$

問2



$$\frac{d[AB]}{dt} = k_d[A][B]$$

$$\frac{d[AB]}{dt} = -k_d'[AB]$$

$$\frac{d[AB]}{dt} = -k_a[AB]$$

定常状態近似を用いる

$$\frac{d[AB]}{dt} = k_d[A][B] - k_d'[AB] - k_a[AB] \approx 0$$

$$(k_d' + k_a)[AB] = k_d[A][B]$$

$$[AB] = \frac{k_d[A][B]}{k_d' + k_a}$$

$$v = k_a[AB]$$

$$= \frac{k_a k_d[A][B]}{k_d' + k_a}$$

(2)

拡散律速

条件

→ 出会いのペアが反応しないので別々の速度のほうか  
生成物になる速度よりも速く反応して

$$k_d' \ll k_a \text{ のとき}$$

$$v = \frac{k_a k_d[A][B]}{k_d' + k_a} \approx \frac{k_a k_d[A][B]}{k_a}$$

$$\approx k_d[A][B]$$

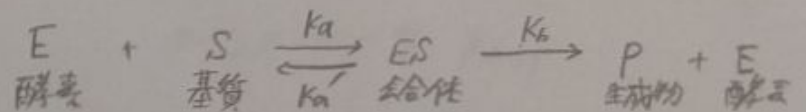
(反応速度は酵素の分子が濃度中を拡散する  
速度によって支配される)

速度定数  $k_d$  とする

問4

(1)

反応式?



(2)

ミカエリス-メンテンの式の導出

$$\begin{cases} [E]_0 = [E] + [ES] \\ [S]_0 = [S] + [ES] + [P] \approx [S] \end{cases}$$

定常状態近似を用いると

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_d[E][S] - k_a[ES] - k_b[ES] \approx 0$$

この式を整理すると

$$(k_a' + k_b)[ES] = k_d[E][S]$$

$$[ES] = \frac{k_d[E][S]}{k_a' + k_b}$$

ミカエリス定数を以下のように定義

$$K_M = \frac{k_a' + k_b}{k_d}$$

$$[E]_0 = [E] + [ES]$$

$$[S]_0 = [S] + [ES] + [P] \approx [S]$$

# 反応速度の逆数

これを代入すると、

$$[ES] = \frac{1}{K_M} ([E]_0 - [ES]) ([S]_0)$$

$$[ES] = \frac{[E]_0 [S]_0}{K_M} - \frac{1}{K_M} [ES] [S]_0$$

$$(1 + \frac{[S]_0}{K_M}) [ES] = \frac{[E]_0 [S]_0}{K_M}$$

$$[ES] = \frac{[E]_0 [S]_0}{K_M + [S]_0}$$

$$= \frac{[E]_0 [S]_0}{K_M + [S]_0}$$

$$= \frac{[E]_0}{1 + K_M/[S]_0}$$

$$V = k_b [ES]$$

$$V = \frac{k_b [E]_0}{1 + K_M/[S]_0}$$

この式に  $V_{max} = k_b [E]_0$  を代入すると

$$V = \frac{V_{max}}{1 + K_M/[S]_0}$$

※  $[E]_0$  は一定  
 $[S]_0$  が大きくなると  
 $V$  は生成物の生成速度  
 $[S]_0$  に依存し、  
 最大速度に近づく

(3)

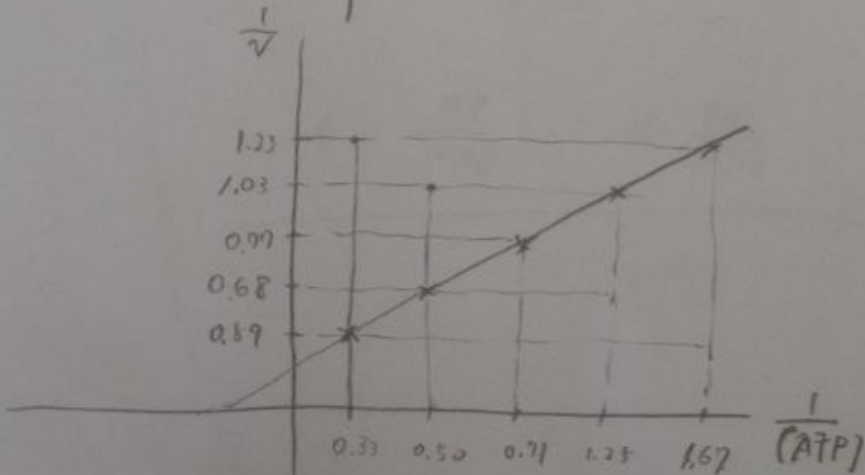
温度 20 mmol/L

20 °C

[ATP] (mmol/L)	0.60	0.80	1.4	2.0	3.0
V (mmol/L·s)	0.81	0.97	1.30	1.47	1.69

ライナーバー-バークの7°ロットで表す

$\frac{1}{[ATP]}$ (L/μmol)	1.67	1.25	0.71	0.50	0.33
$\frac{1}{V}$ (L·s/μmol)	1.23	1.03	0.77	0.68	0.59



直線の傾き、

$$\frac{1.23 - 0.59}{1.67 - 0.33} = \frac{0.64}{1.34}$$

$$\therefore 0.4776 \dots$$

$$\approx 0.48 (s)$$

$$\frac{0.1}{1.23}$$

$$\frac{0.59}{0.64}$$

直線の式

$$y = 0.48(x - 0.33) + 0.59$$

$$\frac{1.67}{0.33}$$

$$\frac{1.34}{1.34}$$

$$\frac{1.34}{0.64} = 2.09375$$

$$\frac{1.74}{0.33} = 5.2727$$

$$\frac{1.34}{0.33} = 4.0606$$

$$y = 0.48x + 0.4316$$

$$\frac{1}{V_{max}} = 0.4316$$

$$\frac{K_M}{V_{max}} = 0.48 (s)$$

$$V_{max} = \frac{1}{0.4316} = 2.318$$

$$\approx 2.32 (\mu\text{mol/L}\cdot\text{s})$$

$$K_M = 1.11 (\mu\text{mol/L})$$

ターンオーバー数  $k_{cat}$

$$k_{cat} = k_b = \frac{V_{max}}{[E]_0}$$

$$= \frac{2.316 (\mu\text{mol/L}\cdot\text{s})}{20 \mu\text{mol/L}}$$

$$= \frac{2.316 \times 10^{-6} (\text{mol/L}\cdot\text{s})}{20 \times 10^{-7} (\text{mol/L})}$$

$$= 0.1158 \times 10^3 (1/s)$$

$$= 1.16 \times 10^2 (1/s)$$

$$\frac{0.1158}{2.0}$$

$$\frac{2.316}{2.0}$$

$$\frac{1.158}{1.0}$$

$$\frac{1.158}{1.0}$$

酵素の触媒効率

$$j = \frac{k_{cat}}{K_M} = \frac{1.158 \times 10^2 (1/s)}{1.11 \mu\text{mol/L}}$$

$$= 104 (L/\mu\text{mol}\cdot\text{s})$$



問5

1. 〇

物理学的な  
光化学的性質

一次量子収率( $\phi$ ) =  $\frac{\text{イベントの数}}{\text{吸収した光子の数}}$

2. ✕

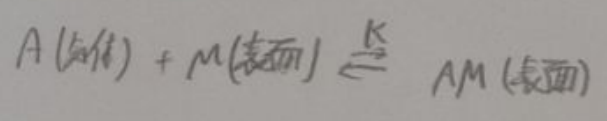
不競合阻害

阻害剤は酵素の活性部位から離れた場所に結合するか、それは基質が既に存在している場合に限る

この文章で説明されていることは  
非競合阻害

3. ✕

ラングミュアの等温式



吸着率を $\theta$ 、吸着点の総数を $[M]_0$ とすると

$$[AM] + [M] = [M]_0$$

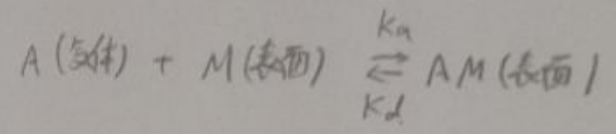
$$[AM] = [M]_0 \theta$$

$$K = \frac{\theta [M]_0}{[A] ([M]_0 - \theta [M]_0)} = \frac{\theta}{[A] (1 - \theta)}$$

$[A] = p$  とおくと、 $\theta$  は次の式で表す

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp}$$

$$\theta = \frac{\alpha p}{1 + \alpha p} \quad \alpha = \frac{k_a}{k_d}$$



吸着によって表面被覆率が変化する速度は、  
Aの分圧 $p$ と空の吸着点の数 $N(1-\theta)$ に比例  
する

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a p N (1 - \theta)$$

( $N$ : 吸着点の総数)

脱着によって $\theta$ が変化する速度は、

吸着した化学種の数 $N\theta$ に比例

$$\frac{d\theta}{dt} = -k_d N \theta$$

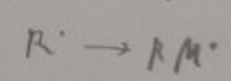
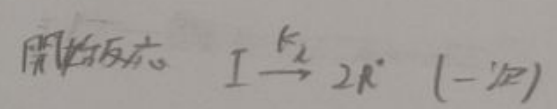
平衡では正味の变化はゼロなので

$$k_a p N (1 - \theta) = -k_d N \theta$$

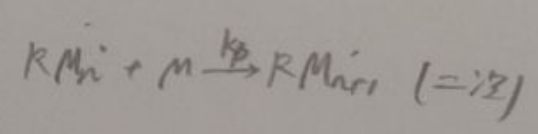
$$\theta = \frac{\alpha p}{1 + \alpha p} \quad \alpha = \frac{k_a}{k_d}$$

吸着能力は、吸着点の数に比例  
している

4. 〇 ?



生長反応



5. ✕

逐次重合の重合度

$$\langle N \rangle = \frac{r}{1 - r}$$

$$p = 0.99 \text{ なら}$$

$$\sqrt[10]{1.03}$$

$$\langle N \rangle = \frac{1}{0.01}$$

$$= 100 \times$$

もと反応が  
高いと平均値