

## 演習問題1

反応  $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$  の  $\text{N}_2\text{O}_5$  の一次分解  
反応の速度定数は、 $25^\circ\text{C}$  で  $k = 3.38 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  である。  
 $\text{N}_2\text{O}_5$  の半減期はいくらか。

## 演習問題1

反応  $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$  の  $\text{N}_2\text{O}_5$  の一次分解  
反応の速度定数は、 $25^\circ\text{C}$  で  $k = 3.38 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  である。  
 $\text{N}_2\text{O}_5$  の半減期はいくらか。

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

なので、半減期は、

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{2k} = \frac{\ln 2}{2 \times 3.38 \times 10^{-5}} = 1.03 \times 10^4 \text{ s}$$



## 演習問題2

反応  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  の2次の速度定数は  $0.11 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  である。初濃度が  $[\text{NaOH}] = 0.060 \text{ mol L}^{-1}$  で  $[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] = 0.110 \text{ mol L}^{-1}$  となるように、酢酸エチルを水酸化ナトリウムに添加したとき、(i) 20 s後、(ii) 15 min後のエステルの濃度はいくらか。



$$kt = \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \left( \frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0} \right)$$

$x$ 反応したとすると、 $[A]$ ,  $[B]$ の濃度はそれぞれ、

$$[B] = [B]_0 - x$$

$$[A] = [A]_0 - x$$

なので、代入して、

$$kt = \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \left( \frac{([B]_0 - x)/[B]_0}{([A]_0 - x)/[A]_0} \right)$$



整理すると、

$$kt([B]_0 - [A]_0) = \ln \frac{[A]_0([B]_0 - x)}{[B]_0([A]_0 - x)}$$

$$e^{kt([B]_0 - [A]_0)} = \frac{[A]_0([B]_0 - x)}{[B]_0([A]_0 - x)}$$

$$x = \frac{[A]_0[B]_0(e^{kt([B]_0 - [A]_0)} - 1)}{[B]_0 e^{kt([B]_0 - [A]_0)} - [A]_0}$$



(i) 20 sの時、

$$x = \frac{0.060 \times 0.110 \times (e^{0.11 \times 20 \times (0.110 - 0.060)} - 1)}{0.110 \times e^{0.11 \times 20 \times (0.110 - 0.060)} - 0.060}$$

$$= 0.0122 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] = 0.110 - 0.0122 = \underline{0.098 \text{ mol L}^{-1}}$$

(ii) 15 minの時、

$$x = \frac{0.060 \times 0.110 \times (e^{0.11 \times 900 \times (0.110 - 0.060)} - 1)}{0.110 \times e^{0.11 \times 900 \times (0.110 - 0.060)} - 0.060}$$

$$= 0.060 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] = 0.110 - 0.060 = \underline{0.050 \text{ mol L}^{-1}}$$

### 演習問題3

温度が $24^{\circ}\text{C}$ から $49^{\circ}\text{C}$ に上昇すると、化学反応の速度が3倍となった。活性化エネルギーを求めよ。



## 演習問題4

モノマーの初濃度が  $10.0 \text{ mmol L}^{-1}$  で  $k = 1.39 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  の逐次反応で生成される高分子の  $t = 5 \text{ h}$  での重合度と反応度を計算せよ。



## 演習問題4

モノマーの初濃度が  $10.0 \text{ mmol L}^{-1}$  で  $k = 1.39 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  の逐次反応で生成される高分子の  $t = 5 \text{ h}$  での重合度と反応度を計算せよ。

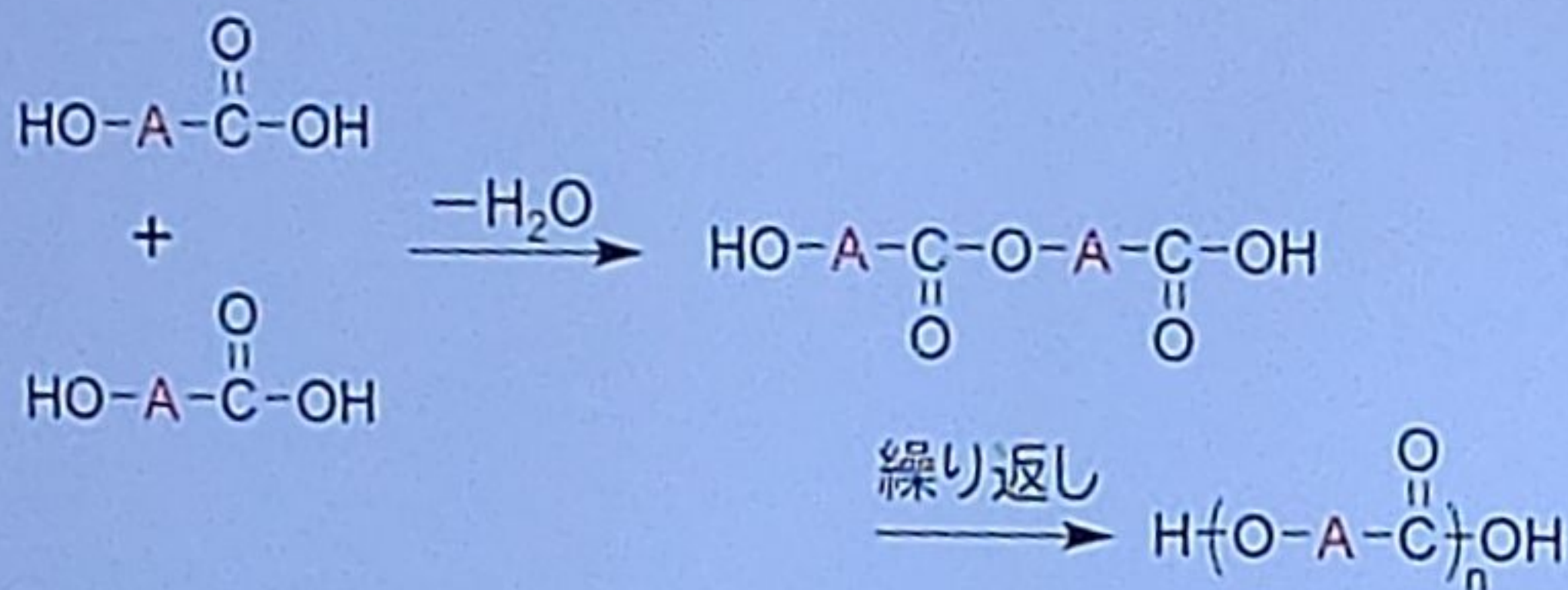
$$\langle N \rangle = \frac{1}{1-p} = 1 + kt[A]_0$$

$$\langle N \rangle = 1 + 1.39 \times 5 \times 3600 \times 10 \times 10^{-3} = \underline{251}$$

$$p = (\langle N \rangle - 1) / \langle N \rangle = (251 - 1) / 251 = \underline{0.996}$$



# 逐次重合の速度論



R-OHとR-COOHの濃度に対して全体として速度式は2次と考えられ、次のように書ける。

$$\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = -k[\text{COOH}][\text{OH}]$$



$$\langle N \rangle = \frac{1}{1-p} = 1 + kt[COOH]_0$$

反応率 (%)	反応度 $p$	重合度 $\langle N \rangle$
0	0	1
50	0.5	2
90	0.9	10
95	0.95	20
99	0.99	100
99.9	0.999	1000
99.99	0.9999	10000

高分子量のものを得るためには、反応率が非常に大きいこと、言い換えると、反応をできるだけ完結させることが必要



## 演習問題5

連鎖過程で生成される高分子を考える。開始剤の初濃度が2倍、モノマー濃度が $1/2$ 倍なら、重合速度はどうなるか。



## 演習問題5

連鎖過程で生成される高分子を考える。開始剤の初濃度が2倍、モノマー濃度が1/2倍なら、重合速度はどうなるか。

$$v_p = k_p \left( \frac{fk_i}{k_t} \right)^{1/2} [I]^{1/2} [M]$$

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{[I]_2^{1/2} [M]_2}{[I]_1^{1/2} [M]_1} = \left( \frac{[I]_2}{[I]_1} \right)^{1/2} \left( \frac{[M]_2}{[M]_1} \right)$$

$$= 2^{1/2} \times 0.5$$

$$= \underline{0.71} \text{倍}$$



# 生長速度

生長反応の速度は、

$$v_p = k_p[M][M^{\bullet}]$$

なので、鎖の生長速度は、

$$v_p = k_p \left( \frac{fk_i}{k_t} \right)^{1/2} [I]^{1/2} [M]$$

と書くことができる。



## 演習問題6

ATPアーゼの濃度が $20 \text{ nmol L}^{-1}$ のとき、 $20^{\circ}\text{C}$ でのATP上のATPアーゼの働きを次のように得た。

[ATP] ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	0.60	0.80	1.4	2.0	3.0
$v$ ( $\mu\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ )	0.81	0.97	1.30	1.47	1.69

酵素のミカエリス定数、反応の最大速度、ターンオーバー数、触媒効率を求めよ。



## 演習問題6

ATPアーゼの濃度が  $20 \text{ nmol L}^{-1}$  のとき、 $20^\circ\text{C}$  での ATP 上の ATP アーゼの働きを次のように得た。

[ATP] ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	0.60	0.80	1.4	2.0	3.0
$1/[\text{ATP}]$	1.67	1.25	0.714	0.500	0.333
$v$ ( $\mu\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ )	0.81	0.97	1.30	1.47	1.69
$1/v$	1.23	1.03	0.769	0.680	0.592

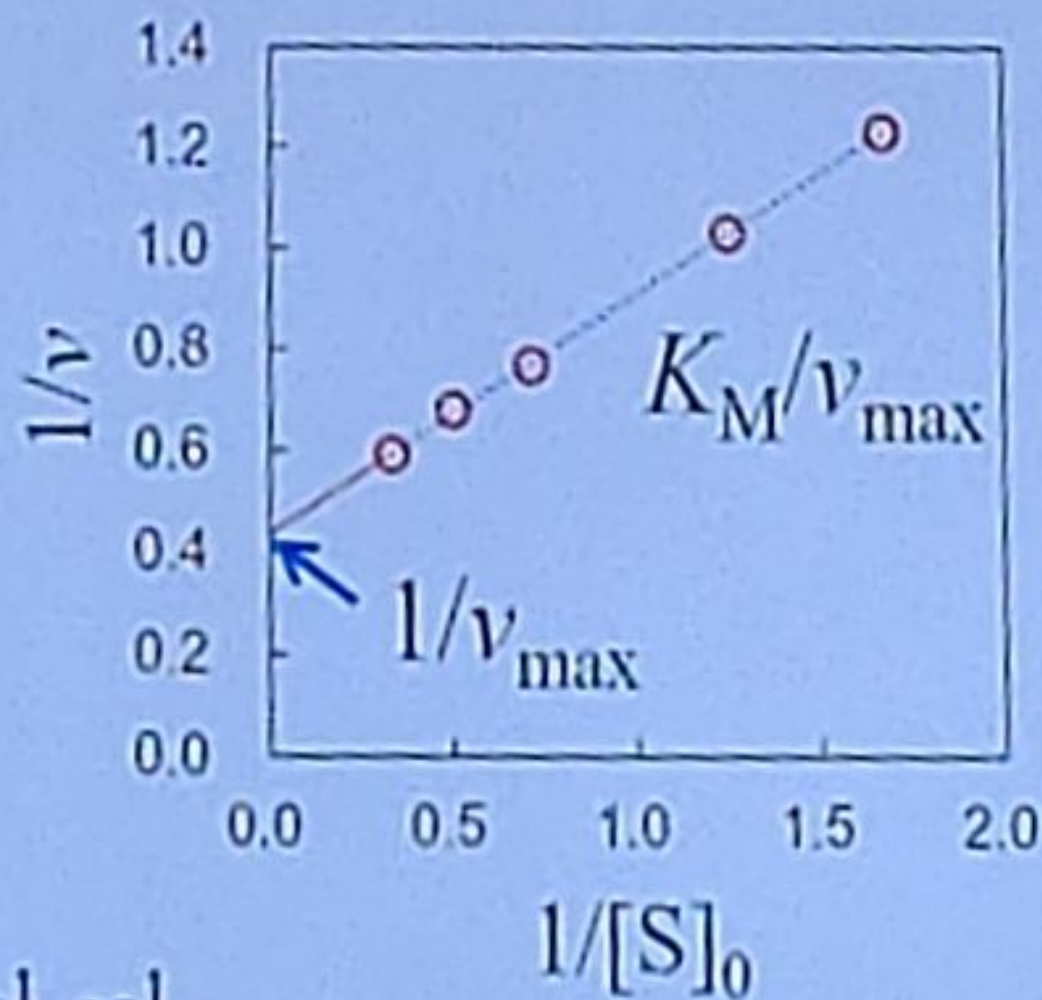
酵素のミカエリス定数、反応の最大速度、ターンオーバー数、触媒効率を求めよ。



## 演習問題6

ラインウィーバー-バークのプロット

傾き 0.477  
切片 0.433



$$v_{\max} = (1/0.433) = \underline{2.31 \mu\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}}$$

$$k_{\text{cat}} = k_b = v_{\max}/[E]_0 = 2.31/0.020 = \underline{115 \text{s}^{-1}}$$

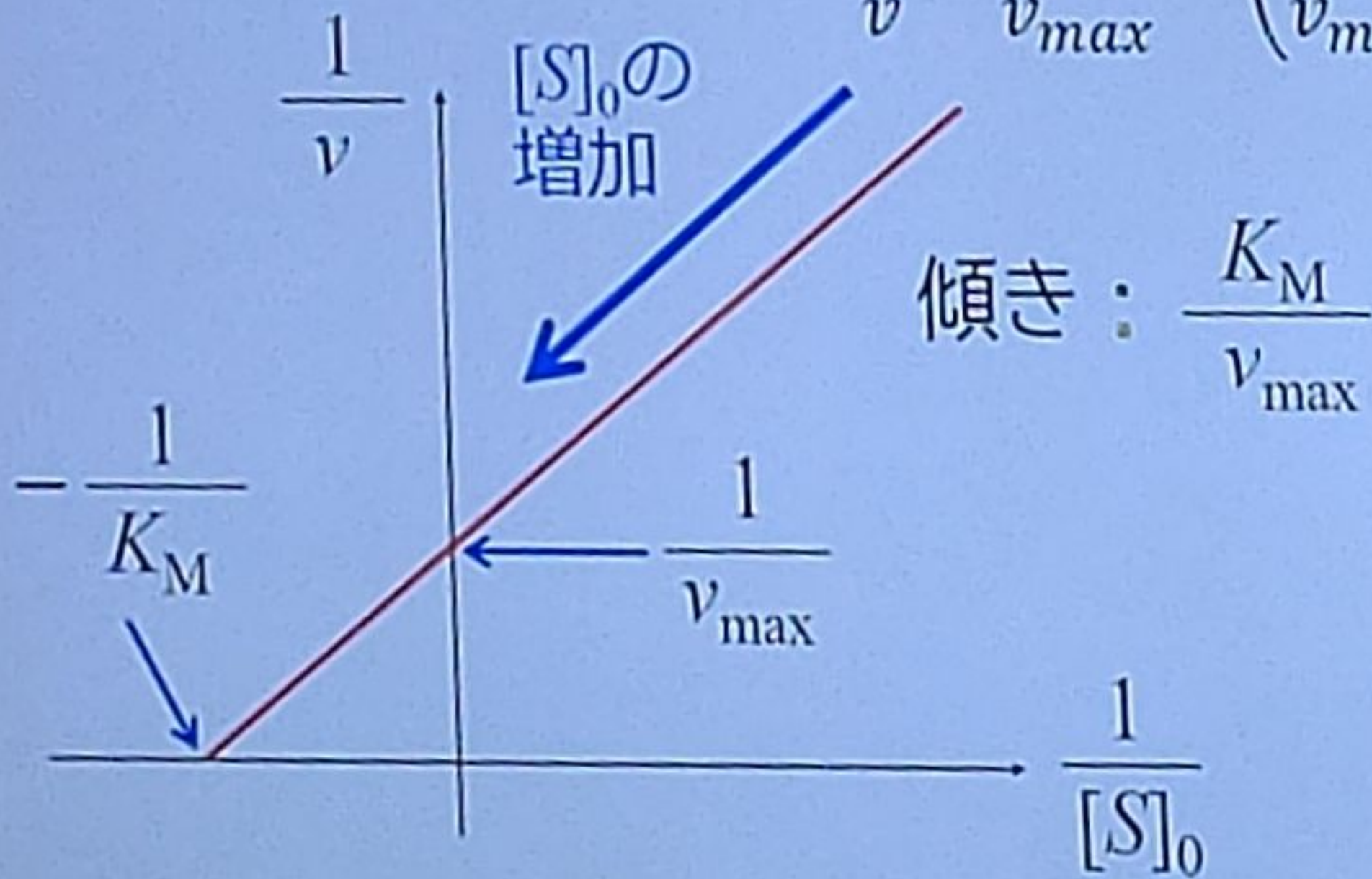
$$K_M = v_{\max} \times 0.477 = \underline{1.10 \mu\text{mol L}^{-1}}$$

$$\eta = k_{\text{cat}}/K_M = 115/1.10 = \underline{105 \text{L} \mu\text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}}$$



# ラインウィーバー-バークのプロット

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{\max}} + \left( \frac{K_M}{v_{\max}} \right) \frac{1}{[S]_0}$$



- 高濃度の $[S]_0$ が必要 (低濃度域だと誤差が生じやすい)



## 酵素の触媒効率

酵素のターンオーバー頻度  $k_{cat}$  はある時間内に活性部位で起こる触媒反応サイクル (ターンオーバー) の数をその時間で割った量である。

この量は1次の速度定数と同じ単位で、ミカエリス-メンテン機構では酵素-基質複合体から生成物が離脱する速度定数  $k_b$  と同じ値である。

$$v_{max} = k_b [E]_0$$

なので、

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

となる。