

2024 年 1 月 18 日 (木)

## 反応化学到達度評価

学籍番号 \_\_\_\_\_

氏 名 \_\_\_\_\_

- \*ホッチキスを外さないこと。
- \*問 1～問 5 までのすべてに解答すること。
- \*解答は解答欄に収めること。
- \*解答は計算過程も示すこと。
- \*解答は丁寧に記載すること。判読不明の文字、数式等は誤答とする。

メモ欄

問 1 以下の文章を読み、各設問に答えよ。

ある反応の原系濃度変化を追跡して、この反応の速度定数と半減期を求めたい。

(1) 原系を A として、その初濃度を  $[A]_0$ 、反応速度定数を  $k$  とし、この反応が A についての一次反応であるとき、または A についての二次反応であるときの時刻  $t$  における A の濃度  $[A]$  と、半減期  $t_{1/2}$  をそれぞれ導出しなさい。

解答欄

一次反応

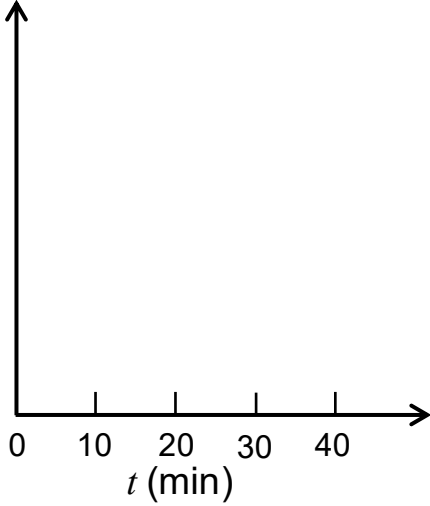
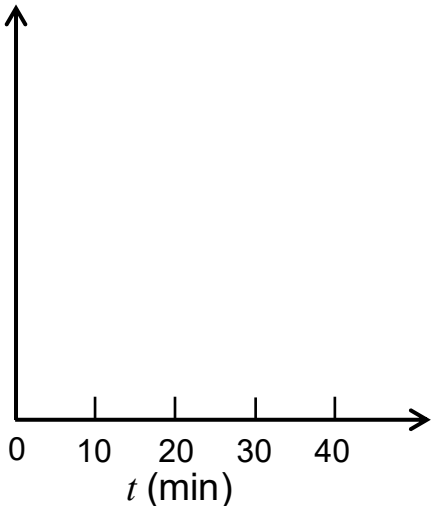
二次反応

## 反応化学

(2) 原系の濃度を追跡すると、下の表のように濃度が変化した。この反応は何次反応か、(1)で導出した式を用いて、一次反応もしくは二次反応であると仮定し、それぞれ作図して示しなさい。また、正しい反応次数のときの反応速度定数と半減期を算出しなさい。単位も記すこと。ただし、 $\ln 0.61 = -0.49$ ,  $\ln 0.44 = -0.82$ ,  $\ln 0.34 = -1.08$ ,  $\ln 0.28 = -1.27$  とする。

時間 $t$ (min)	0	10	20	30	40
濃度 $[A]$ (mol L <sup>-1</sup> )	10.0	6.1	4.4	3.4	2.8

### 解答欄

一次反応であると仮定したとき	二次反応であると仮定したとき
	
<u>何次反応か？</u>	

反応速度定数	半減期

(3) 反応が進行する際、分子がほかの分子と衝突して反応に十分なエネルギーを獲得する 2 分子の過程であるにもかかわらず、一次の速度式が得られることをリンデマンーヒンシェルウッド機構により説明しなさい。原系分子を A、励起分子を A\*、生成物を P で示し、A が別の A と衝突してエネルギー的に励起する 2 分子過程の速度定数を  $k_a$ 、エネルギーをもらった分子が別の分子と衝突して過剰なエネルギーを失う過程の速度定数を  $k_a'$ 、励起分子が自分から壊れて生成物になる 1 分子分解の速度定数を  $k_b$  として、P の生成速度を求めると説明しやすい。

#### 解答欄

**問 2** 以下の問いに答えよ。

(1) 以下の文章の空欄に入る適当な語句、数式、記号、数字を答えよ。

多くの反応で、 $1/T$  に対する  $\ln k$  のプロットは負の勾配をもった直線になることが実験的にわかっている。この振る舞いは通常 2 個のパラメーターを導入して表す。一つは切片、もう一つは直線の勾配を表すもので、これを ( ① ) の式と呼び、 $\ln k = \ln ( \text{②} ) - ( \text{③} ) / RT$  の形で書く。パラメーター ( ② ) は、 $1/T=0$  における直線の切片に該当し、( ④ ) という。パラメーター ( ③ ) は直線の勾配から得られ、これを ( ⑤ ) という。両方合わせて、( ① ) パラメーターという。( ③ ) が ( ⑥ ) の場合は、温度を変化させても反応速度は変化しない。

**解答欄**

①	②	③
④	⑤	⑥

(2) ある物質の分解の速度は①の式に従うとする。そのとき速度定数は、 $35^{\circ}\text{C}$  で  $3.80 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、 $50^{\circ}\text{C}$  で  $2.67 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  である。反応の③のパラメーターを求めよ。ただし、気体定数  $R = 8.315 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $\ln 7 = 1.95$  とする。

**解答欄**

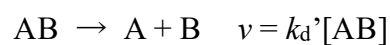
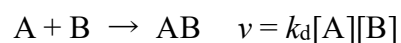
(3) ある酵素は化合物の分解の③を  $30.27 \text{ kJ mol}^{-1}$  から  $5.32 \text{ kJ mol}^{-1}$  に低下させる ( $27^\circ\text{C}$ )。②と③が両方の場合で同じとすると、酵素存在時の速度定数は、酵素なしの場合と比較してどれほど大きいか。計算せよ。  
ただし、気体定数  $R = 8.315 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $e^5 = 1.5 \times 10^2$ ,  $e^{10} = 2.2 \times 10^4$ ,  $e^{20} = 4.9 \times 10^8$  とする。

解答欄

メモ欄

**問 3** 以下の文章を読み、各設問に答えよ。

溶液中で原系を構成する物質の出会い、気体中とは異なる。溶媒に溶けている分子は、出会いの頻度は気体よりもかなり少ない。一方で、分子がある場所から離れて移動していくのもゆっくりとしか起こらないから、出会った分子は気体の場合よりもずっと長く近くにいる。出会いのペア  $AB$  の生成速度が原系を構成する  $A$  と  $B$  のそれぞれについて一次であるとする、反応式と反応速度  $v$  は速度定数  $k_d, k_d', k_a$  を用いて以下のように表せる。ここで、 $P$  は生成物である。



(1) 生成物の生成速度を導出せよ。

解答欄

(2) 反応が拡散律速となる条件を理由とともに速度定数を用いて示せ。

解答欄

問 4 酵素反応の機構であるミカエリスーメンテン機構に関する以下の設問について答えよ。

(1) 酵素 E と基質 S が可逆的に付加することで会合体 ES をつくった後、不可逆的に生成物 P と元の酵素 E になる。この反応機構を反応式で示しなさい。ただし、酵素 E と基質 S の可逆的な反応の速度定数をそれぞれ  $k_a$  と  $k_a'$ 、会合体 ES が不可逆的に生成物 P と元の酵素 E になる反応の速度定数を  $k_b$  とする。

解答欄

(2) ミカエリスーメンテンの式を導出せよ。ただし、会合体 ES の濃度を  $[ES]$ 、酵素 E の濃度を  $[E]$ 、基質の初濃度を  $[S]_0$  とし、 $[E]_0 = [E] + [ES]$ ,  $[S]_0 = [S] + [ES] + [P] \approx [S]$  ( $[E]_0$ : 酵素 E の初濃度,  $[P]$ : 生成物 P の濃度) が成り立つとする。ミカエリス定数  $K_M$  を用いてもよい。

解答欄



## 反応化学

(3) 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。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。

[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

### 解答欄

問 5 以下の文章のうち、正しい文章には数字に○をつけ、誤っている文章は誤りを修正せよ。ただし、誤っている文章に○をつけた場合は減点する。

(例) 一段階目に平衡反応を含む二段階の逐次反応のうち、最初の段階の反応が遅い平衡反応である場合、この段階を前駆平衡という。

↑  
速い

1. 1 次量子収率は、ある時間に主生成物に導く光物理学または光化学イベントの数を分子が吸収したフォトンで割ることで定義される。
2. 不競合阻害とは、阻害剤が、活性部位とは別の場所に結合することによって基質が活性部位に結合する能力を減少させる阻害反応のことである。
3. ラングミュアの等温式では、分子が、ある吸着点に吸着する能力は、隣接の吸着点が占められているかどうかには無関係である。
4. ラジカル重合の成長速度は、開始剤について 1 次、モノマー濃度について 2 次で表される。
5. 逐次重合において重合度 1,000 の高分子を得るには、反応度が 0.990 必要である。

以上