

第7回～第8回授業分参考問題

第1問 〈用語の説明〉

以下の用語について、簡単に説明せよ。

- (1) 律速段階 (2) 定常状態近似 (3) 活性化エネルギー (4) 頻度因子
(5) アレニウスの式 (6) ボルツマン分布 (7) アレニウスプロット

第2問 〈定常状態近似〉

化学反応式 $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$ は以下の素反応の組合せで起こる。

- (a) $2\text{NO}(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_2(\text{g})$ 反応速度定数: k_a
(b) $\text{N}_2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}(\text{g})$ 反応速度定数: k_b
(c) $\text{N}_2\text{O}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$ 反応速度定数: k_c

ただし反応(a)および(b)は反応(c)と比べて速やかに進行し、定常状態近似が成立しているものとする。

- (1) NO_2 の生成速度を $[\text{NO}]$ および $[\text{O}_2]$ を用いて表せ。
(2) 見かけ上の NO_2 の生成速度が $k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$ で近似される時、 k を上で与えられる反応速度定数を用いて表せ。

第3問 〈アレニウスの式〉

ある反応はアレニウスの式に従い、 25°C における活性化エネルギーは 76kJ/mol である。

このとき、以下の〔A〕または〔B〕の操作を行った場合どちらの方が反応の進行をより速くすることが出来るか？理由をつけて答えよ。

〔A〕触媒を用いることで、活性化エネルギーを 51kJ/mol にする。

〔B〕温度を 40°C に上げる。

第4問〈複合反応のまとめ〉

臭化水素の生成反応 $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$ は以下の5つの素反応から成る。

- (a) $\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{Br}$ 反応速度定数: k_a
(b) $\text{Br} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H}$ 反応速度定数: k_b
(c) $\text{H} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{Br}$ 反応速度定数: k_c
(d) $\text{H} + \text{HBr} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}$ 反応速度定数: k_d
(e) $\text{Br} + \text{Br} \rightarrow \text{Br}_2$ 反応速度定数: k_e

また、HBrの生成速度が次の式で与えられることも分かっている。

$$\frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{\frac{3}{2}}}{[\text{Br}_2] + k'[\text{HBr}]}$$

このとき、 k および k' を $k_a \sim k_e$ を用いて表せ。

第5問〈酵素反応速度論〉

酵素反応に関する各文を読み、以下の問いに答えよ。

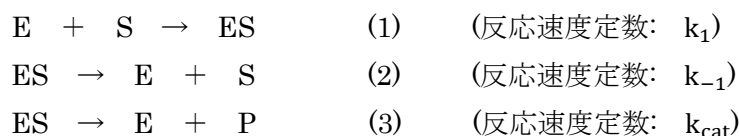
[文1]

酵素とはおもに生体内の反応を触媒するタンパク質であり、反応の前後では酵素自体に変化がないのは無機触媒と変わらない。しかし、無機触媒による反応速度は温度の上昇に伴って上昇するのに対し、酵素反応では反応速度がピークとなる温度が存在する。

問1 下線部の温度のことを何と呼ぶか、またそのような温度が存在する理由を述べよ。

[文2]

ある酵素Eは化合物Sを基質として、化合物Pを生成する。その過程は次の3つの反応で表現される。



今、(1)および(2)の反応は(3)の反応に比べて十分に速いものと仮定する。

問2 (1)~(3)式を利用してESの生成速度を求めよ。

問3 Eの初濃度を $[\text{E}]_0$ とする。定常状態近似が成立するとして $[\text{ES}]$ を $[\text{E}]$ を用いない形で表せ。

問4 (3)式が律速段階であることを考慮すると、反応全体の速度が最大となるのはどのような時か、 k_1 、 k_{-1} 、 k_{cat} 、 $[\text{E}]$ 、 $[\text{ES}]$ 、 $[\text{S}]$ 、 $[\text{E}]_0$ の中から適切な記号を適宜使いつつ、説明せよ、またそのときの最大速度 V_{max} を上の記号を用いて表せ。

問5 $K_m = (k_{-1} + k_{cat})/k_1$ により定めるとき、反応全体の速度を[S]、 K_m 、 V_{max} を用いて表せ。

問6 問5で登場した定数 K_m の名称を答え、その酵素反応速度論における意義を述べよ。

[文3]

[文2]で示された(1)~(3)式について、今度は(1)式と(2)式の間平衡が成立する場合を考える。(定常状態近似が成立するとは限らない)

問7 平衡状態のとき $\frac{[E][S]}{[ES]}$ の値は、温度が一定ならば一定であることを示せ。また、この値を K_s と置くとき、この定数 K_s の名称を答えよ。

問8 平衡状態で、更に[文2]のような定常状態近似が成り立つならば、 $K_s = K_m$ であることを示せ。

問9 [文2]の酵素反応(1)~(3)において、その反応速度、 K_m 、 V_{max} の酵素濃度、基質濃度及び温度依存性を述べよ。