

第12章

12.9 式(12.49)を、2つの活性化エネルギーで表し、式を引いて書き直すと

$$E_{a,2} = E_{a,1} - RT \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = 76 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - \left(8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}\right) \times (296 \text{ K}) \times \ln(10^{12}) \times \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} = 8.00 \text{ kJ mol}^{-1}$$

12.10 式(12.60)に代入して

$$E_a = R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln(k_2/k_1) = (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times \left(\frac{(277 \text{ K}) \times (298 \text{ K})}{(298 \text{ K}) - (277 \text{ K})}\right) \times \ln(40) \times (10^{-3} \text{ kJ J}^{-1}) = 121 \text{ kJ mol}^{-1}$$

12.11 2つの活性化エネルギーに対応する速度定数を、式(12.50)を用いて表し、その比をとると

$$\frac{k_2}{k_1} = \exp\left(\frac{-\Delta E_a}{RT}\right) = \exp\left(\frac{20 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \times 10^3 \frac{\text{J}}{\text{kJ}}}{8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \times 298 \text{ K}}\right) = 3204$$

酵素による活性化エネルギーの低下の1つの要因は水素結合形成にある。

12.12 各速度定数をアレニウスの式で表すと、 $k_1/k^\ominus = A_1 \exp(-E_{a,1}/RT)$ 、 $k_{-1}/k^\ominus = A_{-1} \exp(-E_{a,-1}/RT)$ 、 $k_2/k^\ominus = A_2 \exp(-E_{a,2}/RT)$ となる。したがって、

$$\begin{aligned} \ln(k/k^\ominus) &= \ln(k_1/k^\ominus) - \ln(k_{-1}/k^\ominus) + \ln(k_2/k^\ominus) \\ &= \ln\left(\frac{A_1 A_2}{A_{-1}}\right) \exp\left(-\frac{E_{a,1} - E_{a,-1} + E_{a,2}}{RT}\right) \end{aligned}$$

つまり、図の(A)のように全体の活性化エネルギーは $E_a = E_{a,1} - E_{a,-1} + E_{a,2}$ となる(図ではAの反応として表現している)。

ちなみに、 $k_{-1} \ll k_2$ の場合には、図の(B)のように、I生成反応が律速段階となり、全体の活性化エネルギーは $E_{a,1}$ に等しい。また、 $c_{A,0} \ll c_{B,0}$ の場合には、I生成はAの偽一次反応となり、偽一次反応速度定数は $k_1 c_{B,0}$ で与えられ、その前駆平衡定数は $K' \equiv \frac{(c_I/c^\ominus)}{(c_A/c^\ominus)} = \frac{k_1 c_{B,0}}{k_{-1}}$ となる。

$K' \gg 1$ のとき、ほとんどすべてのAはIになる。

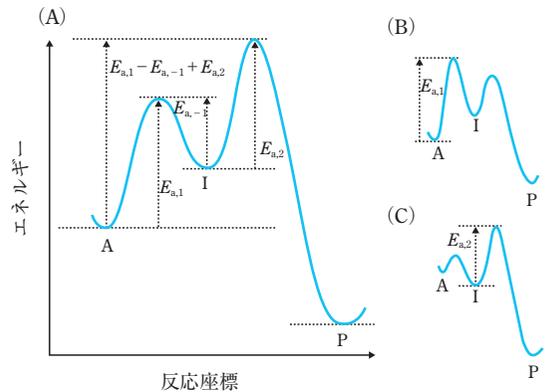
したがって、全体の活性化エネルギーは $E_{a,2}$ に等しい(図のC)。これは13章のミカエリス-メンテン式で、 $K_M/c_S \ll 1$ の場合に相当する。

12.13 式(12.60)に数値を代入して、 $\frac{k_2}{k_1} = \exp\left[-\frac{(60 \text{ kJ mol}^{-1}) \times 10^3 \text{ J kJ}^{-1}}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \times \left(\frac{1}{307.15 \text{ K}} - \frac{1}{297.15 \text{ K}}\right)\right] = 2.20$

一次反応における初濃度とある時刻における濃度の比は式(11.21)で与えられる。したがって、いまの場合、 $k_1 \times (20 \text{ min}) = 2.2k_1 t$ となる。 $t = 9.1 \text{ min}$ 。つまり、 k が2.2倍大きくなれば、反応時間は2.2倍短縮される。

12.14 式(12.32)をPで微分し、式(7.36)を用いると

$$\left(\frac{\partial \ln(k/k^\ominus)}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \Delta^\ddagger G^\ominus(T, P)}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{RT} \Delta^\ddagger V^\ominus(T)$$



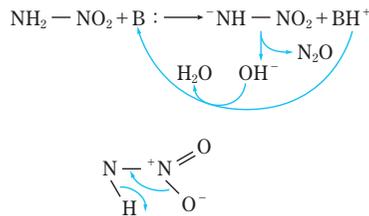
これを積分して $\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)_T = -\frac{\Delta^\ddagger V^\ominus}{RT}(P_2 - P_1)$ と得られる。これに題意の数値を代入して、

$$\Delta^\ddagger V^\ominus = -\frac{RT \ln(k_2/k_1)}{P_2 - P_1} = -\frac{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (298 \text{ K}) \times \ln 2}{[(3000 - 1) \text{ atm}] \times (101325 \text{ Pa atm}^{-1})} \times (10^6 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-3}) = -5.65 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

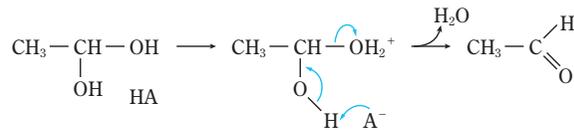
12.15 実験結果を式で表すと

$$\log(k_B/k^\ominus) = C - 0.82 \log K_a = C - 0.82 \log K_w + 0.82 \log K_b$$

となり、塩基触媒であることがわかる。この事実から次のような反応機構が考えられる。



12.16 実験結果を数式で表すと $\log(k_A/k^\ominus) = C + 0.46 \log K_a$ となり、酸触媒反応であることがわかる。これをもとに次のような反応機構が考えられる。



12.17 式(12.100)にしたがって、 $\log(k/k_0)$ を $\sqrt{I/\text{mol kg}^{-1}}$ に対してプロットする。その傾きから、律速段階の反応物質の電荷の積($z_A z_B$)がわかる。ただし、反応物質がタンパク質の場合のように、反応部位に対して全体の大きさが非常に大きい場合には、全体の正味の電荷ではなく、反応部位付近の電荷を反映する。

12.18 式(12.100)を変形して、 $\frac{k_0}{k} = \frac{1}{10^{2A z_A z_B \sqrt{I}}} = \frac{1}{10^{(1.02 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}) \times 2 \times 2 \times \sqrt{0.0241 \text{ mol kg}^{-1}}}} = 0.232$

※生化学反応を含め電荷の大きなものどうしが反応する場合、その反応速度(および見かけの平衡定数)はイオン強度に大きく依存することに留意しておく必要がある。

12.19 14.8節で述べるように、酸の溶液の比伝導率 κ は、酸濃度を c 、解離度を α 、プロトン濃度を c_{H^+} とすると、 $\kappa = \Lambda c = \Lambda^\infty \alpha c = (\lambda_{\text{H}^+}^\infty + \lambda_{\text{A}^-}^\infty) \alpha c \simeq \lambda_{\text{H}^+}^\infty \alpha c \simeq \lambda_{\text{H}^+}^\infty c_{\text{H}^+}$ と表される(Λ : モル伝導率, Λ^∞ : 無限希釈モル伝導率, λ^∞ : 無限希釈モルイオン伝導率, 式の変形は順に、式(14.62), 式(14.66), 式(14.63), $\lambda_{\text{H}^+}^\infty \gg \lambda_{\text{A}^-}^\infty$, $\alpha c = c_{\text{H}^+}$ を用いている)。相対電気伝導率は相対的プロトン濃度 c_{H^+} を表している。このことを考え、実験結果を数式で表すと、 $k = k_1 c_{\text{H}^+}$ と与えられ、酸触媒であることがわかる。

12.20 式(12.59a)に代入して

$$\Delta^\ddagger H^\ominus = E_a - 2RT = 150 \text{ kJ mol}^{-1} - 2 \times (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (673.15 \text{ K}) / 1000 = 139 \text{ kJ mol}^{-1}$$

となる。また、式(12.50)に代入して

$$A = (k/k^\ominus) / \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) = \frac{0.0234 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}{1 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}} \Bigg/ \exp\left(\frac{-1.50 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (673.15 \text{ K})}\right) = 1.021 \times 10^{10}$$

と得られる。式(15.59c)に代入して

$$\Delta^\ddagger S^\ominus = R \left\{ \ln \left(\frac{(k^\ominus c^\ominus) Ah}{k_B T} \right) - 2 \right\} = (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times \left\{ \ln \frac{(1.021 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}) \times (6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})}{(1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}) \times (673.15 \text{ K})} - 2 \right\}$$

$$= -76.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

と得られ、中間体形成により $\Delta^\ddagger S^\ominus$ が減少することがわかる。

12.21

式(12.60)に代入して、

$$E_a = R \ln \frac{k_2}{k_1} \left/ \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right. = (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times \ln \left(\frac{2.77 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}}{1.73 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}} \right) \left/ \left(\frac{1}{334.15 \text{ K}} - \frac{1}{344.35 \text{ K}} \right) \right.$$

$$= 1.273 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1} = 127.3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

この問題では一次反応を議論しているので $k^\ominus = 1 \text{ s}^{-1}$ となる。式(12.50)に代入して

$$A = (k/k^\ominus) \exp \left(\frac{E_a}{RT} \right) = \frac{(0.713 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}) \times (1/60 \text{ min s}^{-1})}{1 \text{ s}^{-1}} \exp \left(\frac{1.273 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (334.15 \text{ K})} \right)$$

$$= 9.38 \times 10^{12}$$

と得られる。 Ak^\ominus の振動数の電磁波を考えると、その波長は、式(2.63)に代入して、

$$\lambda = c/\nu = (2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}) / (9.38 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}) = 3.2 \times 10^{-5} \text{ m}$$

となり、赤外線領域の電磁波となる。赤外線のエネルギーは分子内の原子の振動エネルギーに相当するので(2.14節)、 T が十分大きい場合には、この反応は原子の振動と同じくらいの速さで進行することを意味している。

式(12.52)に代入して

$$\Delta^\ddagger H^\ominus = E_a - RT = 127.3 \text{ kJ mol}^{-1} - (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (334.15 \text{ K}) / 1000 = 124.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

となる(多くの場合、 $E_a \approx \Delta^\ddagger H^\ominus$ と近似できる)。ここで一次反応を考えているので、式(12.54)の $k^\ominus c^\ominus$ は k^\ominus となることに留意して、 $\kappa=1$ として、式(12.54)に代入すると

$$\Delta^\ddagger S^\ominus = R \left\{ \ln \left(\frac{k^\ominus Ah}{k_B T} \right) - 1 \right\} = (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times \left\{ \ln \frac{(9.38 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}) \times (6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})}{(1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}) \times (334.15 \text{ K})} - 1 \right\}$$

$$= -5.84 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

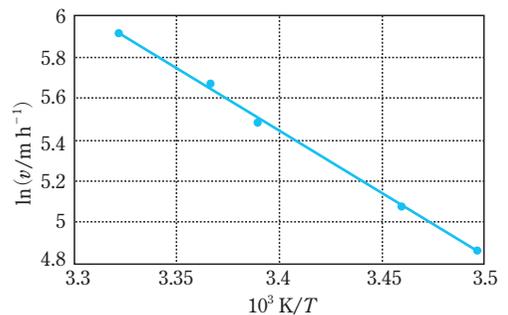
と得られ、 $\Delta^\ddagger S^\ominus$ は非常に小さいことがわかる。

12.22

この速度を速度定数にみても、式(12.49)と同様に

$$\ln(v/v^\ominus) = -\frac{E_a}{RT} + c$$

と表せると仮定する。そこで、セルシウス温度 θ を絶対温度 T に変換し、 $\ln(v/\text{m h}^{-1})$ を $1/T$ に対してプロットすると、右の図のような直線となる。このことから、上の仮説は成り立つと考えられる。つまり、アリの体内の何かの反応がアリの動きを支配している(律速段階)と考えられる。そして、この傾きは $-6.06 \times 10^3 \text{ K}^{-1} = -E_a/R$ となるので、その律速段階の活性化エネルギー E_a は $E_a = (6.06 \times 10^3 \text{ K}^{-1}) \times (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) = 50.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ と判断できる。



12.23

この反応は第一段階が H^+ の求電子付加反応($\rho_{k,1} < 0$, 反応速度定数 k_1)で、続いて水の求核的付加反応($\rho_{k,2} > 0$, 反応速度定数 k_2)が進行する。 σ が大きい場合は第一段階が律速となり、 σ が小さい場合は第二段階が律速となる。したがって、定性的にはハメット則で表される2つの直線

$$\log k_{1,j} = \rho_{k,1}\sigma_j + C_1 \quad (1)$$

$$\log k_{2,j} = \rho_{k,2}\sigma_j + C_2 \quad (2)$$

の合成(2直線モデル(bilinear model))で説明できる。

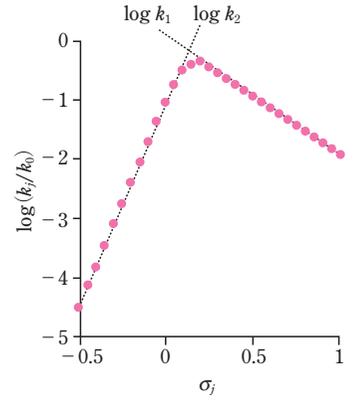
この2直線型のハメットプロットについてももう少し厳密に考えてみる。まず、2つの反応が直列につながっているので、全体の反応速度定数 k は

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2} \quad (3)$$

と与えられる。式(3)より、 $k = \frac{k_1}{1 + k_1/k_2}$ と与えられるからこれに式(1)、式(2)を代入すると

$$\begin{aligned} \log k_j &= \rho_{k,1}\sigma_j + C_1 - \log(1 + 10^{(\rho_{k,1} - \rho_{k,2})\sigma_j + C_1 - C_2}) \\ &= A\sigma_j - \log(1 + C10^{B\sigma_j}) + D \end{aligned} \quad (4)$$

となる($A = \rho_{k,1}$, $B = \rho_{k,1} - \rho_{k,2}$, $C = C_1 - C_2$, $D = C_1$)。実際、右図に示すように、式(4)は $\rho_{k,1} = -2$, $\rho_{k,2} = 7$ として、2直線型のハメットプロットをよく再現できる。



12.24

問1 i) 電子供与体をD, 電子受容体をAとして $E^\ominus_{\text{cell}} = E^\oplus_{\text{A}} - E^\oplus_{\text{D}} = 0.286 \text{ V} - 0.260 \text{ V} = 0.026 \text{ V}$

$$\Delta_r G^\oplus = -nFE^\ominus_{\text{cell}} = -1 \times (96485 \text{ C mol}^{-1}) \times (0.026 \text{ V}) \times /1000 = -2.509 \text{ kJ mol}^{-1}$$

式(12.92)に代入して

$$\begin{aligned} k_{\text{obs}} &= \sqrt{k_{\text{DD}}k_{\text{AA}}K} = \sqrt{k_{\text{DD}}k_{\text{AA}} \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\oplus}{RT}\right)} \\ &= \sqrt{(1.5 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) \times (4.6 \times 10^7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) \times \exp\left(\frac{-2.509 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (298.15 \text{ K})}\right)} \\ &= 1.38 \times 10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

逆反応では、 $\Delta_r G^\oplus = 2.509 \text{ kJ mol}^{-1}$, $k_{\text{obs}} = 5.00 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。

ii) i)と同様にして数値を代入すると

$$E^\ominus_{\text{cell}} = 0.350 \text{ V} - 0.260 \text{ V} = 0.090 \text{ V}$$

$$\Delta_r G^\oplus = -nFE^\ominus_{\text{cell}} = -1 \times (96485 \text{ C mol}^{-1}) \times (0.350 \text{ V}) \times /1000 = -8.68 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} k_{\text{obs}} &= \sqrt{k_{\text{DD}}k_{\text{AA}} \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\oplus}{RT}\right)} \\ &= \sqrt{(1.5 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) \times (6.6 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) \times \exp\left(\frac{-8.68 \text{ kJ mol}^{-1}}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (297.15 \text{ K})}\right)} \\ &= 1.81 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

プラストシアニンの k_{ii} がシトクロム c_{551} のそれに比べてはるかに小さいので、 $\Delta_r G^\oplus$ が負に大きくなっても k_{obs} は小さい。上り坂となる逆反応は $k_{\text{obs}} = 5.46 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ときわめて小さくなる。

問2 式(12.92)を変形して

$$\begin{aligned}
 k_{\text{DD}} &= \frac{k_{\text{obs}}^2}{k_{\text{AA}}K} = \frac{k_{\text{obs}}^2}{k_{\text{AA}} \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\ominus}{RT}\right)} = \frac{k_{\text{obs}}^2}{k_{\text{AA}} \exp\left(\frac{nFE_{\text{cell}}^\ominus}{RT}\right)} \\
 &= \frac{(1.6 \times 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})^2}{(1.5 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) \exp\left(\frac{(96485 \text{ C mol}^{-1}) \times [(0.260 - 0.304) \text{ V}]}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (298.15 \text{ K})}\right)} \\
 &= 9.5 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}
 \end{aligned}$$

第13章

13.7 k_c/K_M とは、酵素と基質の二次反応速度定数 k_2 であり、この条件で $k_2 c_{E,0}$ が偽一次反応速度定数 k_1 となる。題意を式(11.21)に代入して、

$$\ln \frac{6.00 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}}{2.20 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}} = -k_2 \times (1.00 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}) \times (1.23 \times 10^2 \text{ s})$$

$k_2 \equiv k_c/K_M = 1.06 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と得られる。

また、題意より、 $c_s < 2.20 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ で $K_M/c_s > 1$ ということであるので、 K_M は、 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ より大きいと考えられる。

13.8 式(13.7)より

$$v \equiv -\frac{dc_S}{dt} = \frac{V_{\text{max}}}{1 + K_M/c_S}$$

$$-dc_S(1 + K_M/c_S) = V_{\text{max}} dt$$

これを積分すると

$$-\int_{c_{S,0}}^{c_S} dc_S - K_M \int_{c_{S,0}}^{c_S} dc_S/c_S = V_{\text{max}} \int_0^t dt$$

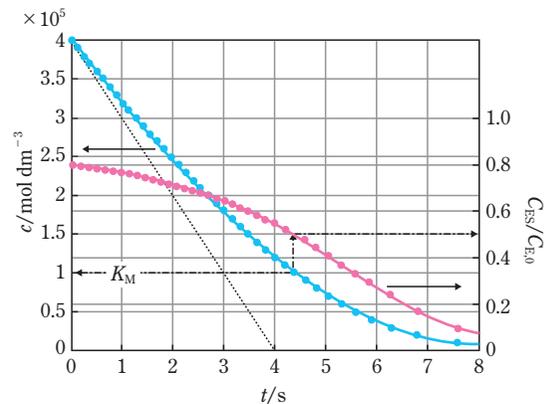
$$(c_{S,0} - c_S) + K_M \ln \frac{c_{S,0}}{c_S} = V_{\text{max}} t$$

左辺第1項はゼロ次反応による濃度変化、第2

項は一次反応による濃度変化を表している。

ある c_S に対する t を計算し、 t に対してプロットすると右図の●のようになる。破線はゼロ次反応を想定したときの濃度の減少の様子を表している。

また、式(13.6)より、ある c_S に対する $c_{\text{ES}}/c_{E,0}$ を求めて、対応する t に対してプロットすると、●のようになる。 $t = 44 \text{ s}$ あたりで、 $c_S = K_M$ となり、そのとき $c_{\text{ES}}/c_{E,0} = 0.5$ となることがわかる。



13.9 式(13.14)に代入して、

$$K_M = \frac{2.0 \times 10^4 \text{ s}^{-1} + 0.04 \times 10^4 \text{ s}^{-1}}{5.0 \times 10^7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}} = 4.08 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

また、 $k_{-1} \gg k_2$ であるので、前駆平衡近似は成り立つ。

$k_1/k^\ominus = A_1 \exp(-E_{a,1}/RT)$, $k_{-1}/k^\ominus = A_{-1} \exp(-E_{a,-1}/RT)$, $k_2/k^\ominus = A_2 \exp(-E_{a,2}/RT)$ とし、 A_1 , A_{-1} , A_2 は同程度であると仮定するなら、 $k_{-1} \gg k_2$ であるため、 $\text{ES} \rightarrow \text{S} + \text{E}$ の活性化エネルギーより、 $\text{ES} \rightarrow \text{P} + \text{E}$ の活性化エネルギーの方が大きくなる。また、 $K_M/c_S \gg 1$ のとき、 $v = (k_2/K_M) c_S c_{E,0} \ll k_2 c_{E,0}$ であるので、図の(A)のように、 $\text{S} + \text{E} \rightarrow \text{ES}$ の活性化エネルギーは、 $\text{ES} \rightarrow \text{P} + \text{E}$ の活性化エネルギーより大き