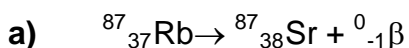


問題1 月の石の年代測定



[${}^{87}_{37}\text{Rb} \rightarrow {}^{87}_{38}\text{Sr} + \beta$ が一般的表記. または ${}^{87}_{37}\text{Rb} \rightarrow {}^{87}_{38}\text{Sr} + {}^0_{-1}\text{e}$. “0” と “-1” の添え字を付ける時は, ” β ” よりも ” e ” (電子) が適切であろう]

b) ${}^{87}\text{Sr}_{\text{now}} = {}^{87}\text{Sr}_{t=0} + {}^{87}\text{Rb}_{t=0} - {}^{87}\text{Rb}_{\text{now}}$

$${}^{87}\text{Rb}_{\text{now}} = {}^{87}\text{Rb}_{t=0} \exp(-\lambda t)$$

$$({}^{87}\text{Rb}_{t=0} / {}^{87}\text{Rb}_{\text{now}}) = \exp(\lambda t)$$

$${}^{87}\text{Sr}_{\text{now}} = {}^{87}\text{Sr}_{t=0} + {}^{87}\text{Rb}_{\text{now}} (\exp(\lambda t) - 1)$$

$$({}^{87}\text{Sr}_{\text{now}} / {}^{86}\text{Sr}) = ({}^{87}\text{Sr}_{t=0} / {}^{86}\text{Sr}) + ({}^{87}\text{Rb}_{\text{now}} / {}^{86}\text{Sr}) (\exp(\lambda t) - 1)$$

$$y = c + x(m)$$

$({}^{87}\text{Sr}_{t=0} / {}^{86}\text{Sr})$ same for A and B using assumption given in question

$$m = (0.709 - 0.699) / (0.180 - 0.004) = 0.0568 = (\exp(\lambda t) - 1)$$

$$\lambda t = \ln(2)t/t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = 4.8 \times 10^{10} \text{ years}$$

$$t = (4.8 \times 10^{10}) \ln(1.0568) / \ln(2) = 3.8 \times 10^9 \text{ years}$$

[${}^{87}\text{Sr}$, ${}^{87}\text{Rb}$, ${}^{86}\text{Sr}$ の原子数をそれぞれ ${}^{87}\text{Sr}$, ${}^{87}\text{Rb}$, ${}^{86}\text{Sr}$ とし, 現在の原子数と固化時の原子数をそれぞれ添え字nowとt=0で表す]

$${}^{87}\text{Sr}_{\text{now}} = {}^{87}\text{Sr}_{t=0} + {}^{87}\text{Rb}_{t=0} - {}^{87}\text{Rb}_{\text{now}} \quad \dots \quad (1)$$

$${}^{87}\text{Rb}_{\text{now}} = {}^{87}\text{Rb}_{t=0} \exp(-\lambda t) \text{ より } ({}^{87}\text{Rb}_{t=0} / {}^{87}\text{Rb}_{\text{now}}) = \exp(\lambda t) \quad \dots \quad (2)$$

[(2) 式を (1) 式に代入すると,] ${}^{87}\text{Sr}_{\text{now}} = {}^{87}\text{Sr}_{t=0} + {}^{87}\text{Rb}_{\text{now}} (\exp(\lambda t) - 1)$

[両辺を ${}^{86}\text{Sr}$ でわる]

$$({}^{87}\text{Sr}_{\text{now}}/{}^{86}\text{Sr}) = ({}^{87}\text{Sr}_{t=0}/{}^{86}\text{Sr}) + ({}^{87}\text{Rb}_{\text{now}}/{}^{86}\text{Sr}) (\exp(\lambda t) - 1) \quad \dots (3)$$

[(3)式は] $y = c + x(m)$ [と、見なすことができる.

$({}^{87}\text{Sr}_{\text{now}}/{}^{86}\text{Sr})$ が y 、 $({}^{87}\text{Rb}_{\text{now}}/{}^{86}\text{Sr})$ が x 、 $({}^{87}\text{Sr}_{t=0}/{}^{86}\text{Sr})$ が c である.]

[(3)式は試料 A と B でともに成り立つから、与えられた値を用いて切片 c と傾き m を求める]

ここで、問題文中の仮定より、AとBの $({}^{87}\text{Sr}_{t=0}/{}^{86}\text{Sr})$ は等しい。よって、

$$m = (0.709 - 0.699)/(0.180 - 0.004) = 0.0568 = (\exp(\lambda t) - 1)$$

$$\lambda t = \ln(2)t/t_{1/2} \quad [\lambda = \ln(2)/t_{1/2}]$$

$$t_{1/2} = 4.8 \times 10^{10} \text{ 年}$$

$$t = (4.8 \times 10^{10}) \ln(1.0568) / \ln(2) = 3.8 \times 10^9 \text{ 年}$$

[] : 訳者注

問題2 シュノーケリング

$$\begin{aligned} \text{a) } m &= 0.79 \times M_{N_2} + 0.21 \times M_{O_2} = 0.79 \times 28.02 \text{ g mol}^{-1} + 0.21 \times 32.00 \text{ g mol}^{-1} \\ &= 28.86 \text{ g mol}^{-1} = 4.79 \times 10^{-26} \text{ kg} \end{aligned}$$

(訳注: M_{N_2} と M_{O_2} は、それぞれ、窒素と酸素の分子量)

$$\text{b) } Z = \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}} \times t = \frac{101300 \text{ N m}^{-2}}{\sqrt{2\pi \times 4.79 \times 10^{-26} \text{ kg} \times 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \times 287 \text{ K}}} \times 5 \text{ s} = 1.47 \times 10^{28}$$

(訳注: $\text{Pa} = \text{N m}^{-2}$ 。Nは力の単位で、 $\text{N} = \text{m kg s}^{-2}$ 。Jはエネルギーの単位で、 $\text{J} = \text{m}^2 \text{ kg s}^{-2}$)

$$\text{c) } m = \rho V = \rho A d$$

(訳注: ρ は水の密度)

$$\text{d) } F = mg = \rho A d g$$

$$\Delta p = \frac{F}{A} = \rho d g$$

$$\text{e) } d_{\max} = \frac{\Delta p}{\rho g}$$

$$\rho = 1000 \text{ kg m}^{-3}$$

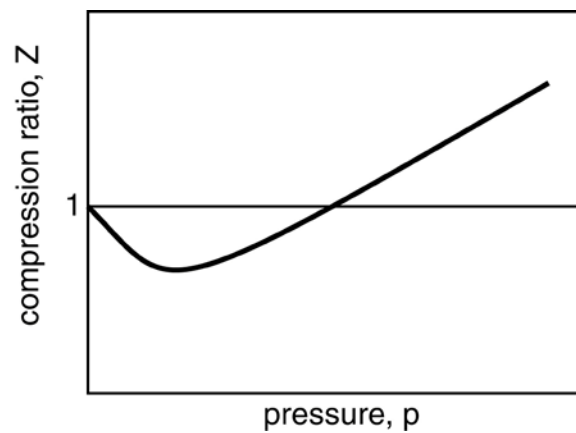
$$g = 9.8 \text{ m s}^{-2}$$

$$\Delta p = \frac{1}{20} \times p_{\text{atm}} = 5065 \text{ Pa}$$

$$d_{\max} = \frac{5065 \text{ Pa}}{1000 \text{ kg m}^{-3} \times 9.8 \text{ m s}^{-2}} = 0.52 \text{ m}$$

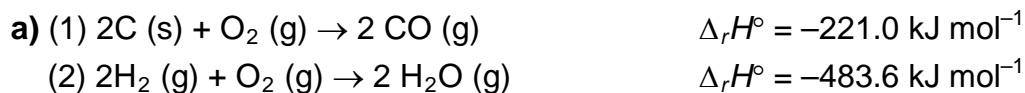
問題3 理想気体と非理想気体

- a) i) 圧力は2倍になる ii) 圧力は半分になる
iii) 圧力は2倍になる iv) 圧力はわずかに大きくなる
- b) A – ほぼ0 B – 引力
C – ほぼ0 D – 斥力
- c) $Z=1$ のとき 分子間力はなく、理想気体のように振る舞う
 $Z<1$ のとき 引力が支配的
 $Z>1$ のとき 斥力が支配的
- d)



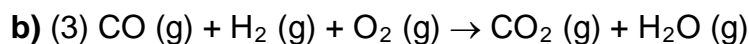
(訳注：図の縦軸の値が問題文では0になっているが、1が適切である。)

問題4 石炭のガス化



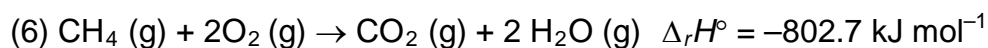
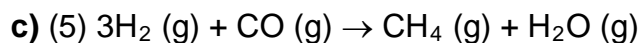
全体の反応式は、 $\frac{1}{2} ((1)\text{式} - (2)\text{式})$ で求められるので

$$\Delta_r H^\circ = +131.3 \text{ kJ mol}^{-1}.$$



(3)式は、(4)式 + $\frac{1}{2}$ (2)式 - $\frac{1}{2}$ (1)式 で求められるので

$$\Delta_r H^\circ = -524.8 \text{ kJ mol}^{-1}.$$



(5)式は、(2)式 + (3)式 - (6)式 = $\frac{3}{2} \times$ (2)式 - $\frac{1}{2}$ (1)式 - (6)式 + (4)式
で求められるので

$$\Delta_r H^\circ = -205.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

問題 5 工業的な水素の製造

a)

$\Delta_r H^\circ$: 標準生成ギブスエネルギー

$\Delta_r S^\circ$: 標準反応エントロピー

$\Delta_r G^\circ$: 標準反応ギブスエネルギー

K_p : 平衡定数

$$\Delta_r H^\circ = -110.5 - (-74.4) - (-241.8) = 205.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = 197.7 + 3 \times 130.7 - 186.3 - 188.8 = 214.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = 205700 - 298 \times 214.7 = 141700 \text{ J mol}^{-1} = 141.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p$$

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{141700}{8.314 \times 298}\right) = 1.44 \times 10^{-25}$$

b) 吸熱反応なので、反応温度が上昇すると生成物側に平衡がシフトする。すなわち、平衡定数が増加する。

c) 理想気体では、vol%はモル分率と等価である。もし、0.2vol%のメタンが残留していた場合、0.2vol%の H_2O が存在しているはずである。残りの99.6%の生成物は3:1の H_2 と CO に対応している。そのため、24.9%の CO と74.7%の H_2 が存在している。

$$K_p = \frac{a(\text{H}_2)^3 a(\text{CO})}{a(\text{H}_2\text{O}) a(\text{CH}_4)} = \frac{\left(\frac{p(\text{H}_2)}{p^\circ}\right)^3 \left(\frac{p(\text{CO})}{p^\circ}\right)}{\left(\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p^\circ}\right) \left(\frac{p(\text{CH}_4)}{p^\circ}\right)} = \frac{(x(\text{H}_2) \frac{p_{tot}}{p^\circ})^3 (x(\text{CO}) \frac{p_{tot}}{p^\circ})}{(x(\text{H}_2\text{O}) \frac{p_{tot}}{p^\circ}) (x(\text{CH}_4) \frac{p_{tot}}{p^\circ})}$$

$$= \frac{x(\text{H}_2)^3 x(\text{CO})}{x(\text{H}_2\text{O}) x(\text{CH}_4)} \times \left(\frac{p_{tot}}{p^\circ}\right)^2$$

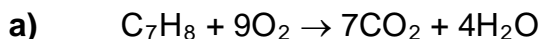
$$K_p = \frac{0.747^3 \times 0.249}{0.002 \times 0.002} \times \frac{101325^2}{100000^2} = 26640$$

d) ファントホッフ式

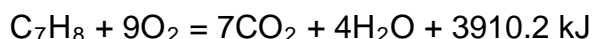
$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$T_2 = \left(-\frac{R}{\Delta_r H^\circ} \ln \frac{K_2}{K_1} + \frac{1}{T_1} \right)^{-1} = 1580 \text{ K}$$

問題6 ジベンジルの化学結合



(訳注：日本語版では「熱化学方程式を書け」としていたので、それに対する解答としては、



が正しい。ただし、出題者（英語版）はそこまでは要求していなかったようだ。)

(以下すべて、298 K での値である。)

i) $\Delta_c H^\circ(\text{C}_7\text{H}_8, \text{l}) = 7\Delta_c H^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + 4\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_7\text{H}_8, \text{l})$

$$\Rightarrow \Delta_f H^\circ(\text{C}_7\text{H}_8, \text{l}) = +12.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ii) $\Delta_f H^\circ(\text{Bz}, \text{g}) = \Delta_f H^\circ(\text{C}_7\text{H}_8, \text{l}) + \Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{C}_7\text{H}_8) + \Delta_{\text{bond}} H^\circ(\text{Bz}-\text{H}) - \frac{1}{2}\Delta_{\text{at}} H^\circ(\text{H}_2, \text{g})$

$$= 210.6 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

b) i) $\Delta_{\text{vap}} G^\circ = \Delta_{\text{vap}} H^\circ - T\Delta_{\text{vap}} S^\circ = +8.50 \text{ kJ mol}^{-1}$

ii) 液体（なぜなら、 $\Delta_{\text{vap}} G^\circ > 0$ なので。）

iii) $T_B = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ}{\Delta_{\text{vap}} S^\circ} = 384 \text{ K}$

c) $\Delta_{\text{bond}} H^\circ(\text{Bz}-\text{Bz}) = 2\Delta_f H^\circ(\text{Bz}, \text{g}) - \Delta_f H^\circ(\text{Bz}-\text{Bz}, \text{g}) = 277.3 \text{ kJ mol}^{-1}$

問題7 星間化学

- a) NH^+ , NH_2^+ , NH_3^+ , NH_4^+ に対して定常状態の近似を適用することができる。

$$\frac{d[\text{NH}^+]}{dt} = 0 = k_1[\text{N}^+][\text{H}_2] - k_2[\text{NH}^+][\text{H}_2]$$

$$[\text{NH}^+] = \frac{k_1[\text{N}^+]}{k_2}$$

$$\frac{d[\text{NH}_2^+]}{dt} = 0 = k_2[\text{NH}^+][\text{H}_2] - k_3[\text{NH}_2^+][\text{H}_2]$$

$$[\text{NH}_2^+] = \frac{k_2[\text{NH}^+]}{k_3} = \frac{k_2 k_1}{k_3 k_2}[\text{N}^+] = \frac{k_1}{k_3}[\text{N}^+]$$

$$\frac{d[\text{NH}_3^+]}{dt} = 0 = k_3[\text{NH}_2^+][\text{H}_2] - k_4[\text{NH}_3^+][\text{H}_2]$$

$$[\text{NH}_3^+] = \frac{k_3[\text{NH}_2^+]}{k_4} = \frac{k_1}{k_4}[\text{N}^+]$$

$$\frac{d[\text{NH}_4^+]}{dt} = 0 = k_4[\text{NH}_3^+][\text{H}_2] - k_5[\text{NH}_4^+][e^-] - k_6[\text{NH}_4^+][e^-]$$

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{k_4[\text{NH}_3^+][\text{H}_2]}{(k_5 + k_6)[e^-]} = \frac{k_1[\text{N}^+][\text{H}_2]}{(k_5 + k_6)[e^-]}$$

$$\text{b) } \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = k_5[\text{NH}_4^+][e^-] = \frac{k_1 k_5 [\text{N}^+][\text{H}_2]}{k_5 + k_6} = k_{2\text{nd}}[\text{N}^+][\text{H}_2]$$

以上の式中において $k_{2\text{nd}} = k_1 k_5 / (k_5 + k_6)$ である。

- c) 化学反応は結合の生成と切断とからなる。活性化エネルギーは、最初に行われる結合切断に必要なエネルギー、もしくは、反応を開始できるように反応物の配置を十分に再配向させるのに必要なエネルギーに関連している。
- d) 速度定数 k の温度依存性は以下のアレニウスの式で表される。

$$k(T) = A \exp(-E_a / RT)$$

この式の A は指数前因子（訳注：アレニウス式中の指数前因子を頻度因子といいます）で、 E_a は活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は温度である。それゆえ、温度の依存性を実質上示さないということは活性化エネルギーが極めてゼロに近いということを示している。

- e) 星間媒質中の温度は極度に低い。活性化エネルギーが非常に小さい反応しか起こることができない。

問題 8 簡単な衝突理論

- a) 反応速度定数 k の温度変化に、アレニウスの式 $k=A\exp(-E_a/RT)$ を仮定すると、 $\ln k$ に対する $1/T$ の関数は、傾き $-E_a/R$ 、切片 $\ln A$ の直線となる。

これらのデータをプロットすると、傾き -1042.9 K 、切片 -23.991 の直線が得られる。従って、次の値を得る。

$$\begin{aligned} E_a &= -(R)(\text{傾き}) = -8.314 \times -1042.9 = 8663.118 \text{ J mol}^{-1} \\ &= 8.66 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

$$\ln A = \text{切片} = -23.991$$

この値から、 $A = \exp(-23.991) = 3.81 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を得る。

- b) 反応速度定数の簡単な衝突理論式に対する説明:

$$k = \left(\frac{8k_B T}{\pi\mu} \right)^{1/2} \sigma \exp(-E_0/RT)$$

ある化学反応の頻度は、明らかに反応物同士の衝突回数に比例すべきである。衝突頻度は次式によって与えられる。

$$Z_{AB} = \sigma v_{\text{rel}} n_A n_B = \sigma \left(\frac{8k_B T}{\pi\mu} \right)^{1/2} n_A n_B$$

ここで、 $v_{\text{rel}} = (8k_B T/\pi\mu)^{1/2}$ は衝突する分子同士の平均相対速度であり、 σ は衝突断面積（反応物Bから見た反応物Aの実効的なサイズ）である。しばしば、 σ は $\pi(r_A + r_B)^2$ に等しいとされる。ここで、 r_A と r_B は反応物AとBの半径である。 n_A と n_B は、これら二つの反応物それぞれの数密度である。

指数項 $\exp(-E_0/RT)$ は、衝突が化学反応に至るのは衝突のエネルギーが活性化障壁より大きいときだけであることを反映している。（温度が高いほどこの確率は大きくなる。）

これらをまとめて、この化学反応の頻度は次のようになり、

$$\text{rate} = \left(\frac{8k_B T}{\pi\mu} \right)^{1/2} \sigma \exp(-E_0/RT) n_A n_B$$

反応速度定数は次式となることが確認できる。

$$k = \left(\frac{8k_B T}{\pi\mu} \right)^{1/2} \sigma \exp(-E_0/RT)$$

- c) 小問(a)から、 $A = 3.81 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を得る。簡単な衝突理論の式から、 A は次のようになるとがわかり

$$A = \left(\frac{8k_B T}{\pi\mu} \right)^{1/2} \sigma$$

$$\text{従って、} \sigma = \left(\frac{\pi\mu}{8k_B T} \right)^{1/2} A \text{ となる。}$$

$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4$ の換算質量は次のようになり、

$$\mu = \frac{m(\text{H})m(\text{C}_2\text{H}_4)}{m(\text{H}) + m(\text{C}_2\text{H}_4)} = \frac{1 \times 28}{1 + 28} = 0.9655 \text{ g mol}^{-1} = 1.603 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

この値を使って、次の値を得る。

$$\sigma = 3.775 \times 10^{-17} \left(\frac{1.603 \times 10^{-27} \pi}{8k_B(400)} \right)^{1/2} = 1.275 \times 10^{-20} \text{ m}^2$$

- d)** 小問(c)で計算された反応断面積は，衝突断面積の約 30 分の 1 の値である．この結果は衝突だけが反応を導く要因の全てではない事を反映している．しばしば，衝突時の幾何学的配置および（あるいは）衝突する分子の内部エネルギー状態が，二分子の衝突の際，化学反応に至るかどうかを決定付ける重要な要因となる．

問題9 Hinshelwood : エタナールの熱分解-ラジカル連鎖反応

b)

	反応
開始	1
成長	2, 3, 4, 5
停止	6

(訳注 : 以下の式では, 化学種Sのモル濃度を[S]で表し, $[S]' = d[S]/dt$ である。
Me (methyl) = CH₃, Ac (acetyl) = CH₃CO)

- c)
- (1) $[HCO]' = k_1[AcH] - k_4[HCO] = 0 \Rightarrow [HCO] = \frac{k_1}{k_4}[AcH]$
- (2) $[H]' = k_4[HCO] - k_5[H][AcH] = 0 \Rightarrow [H] = \frac{k_4[HCO]}{k_5[AcH]} = \frac{k_1}{k_5}$ ((1)式より)
- (3) $[Me]' = k_1[AcH] - k_2[Me][AcH] + k_3[Ac] - 2k_6[Me]^2 = 0$
- (4) $[Ac]' = k_2[Me][AcH] - k_3[Ac] + k_5[H][AcH] = 0$

(3)式と(4)式を足し, (2)式 ((1)式より) を代入 (して k_5 を消去) すると

$$0 = 2k_1[AcH] - 2k_6[Me]^2 \Rightarrow [Me] = \sqrt{\frac{k_1}{k_6}}[AcH]^{1/2}$$

最後に(4)式より ([Me]と[H]を消去すると)

$$[Ac] = \frac{k_2[Me] + k_5[H]}{k_3}[AcH] = \frac{k_2}{k_3} \sqrt{\frac{k_1}{k_6}}[AcH]^{3/2} + \frac{k_1}{k_3}[AcH]$$

- d) 各化学種の物質収支を表す式から，(1)～(3)式および c)の結果を用いて [HCO]，[Me]，[H]および[Ac]を消去する。

$$-[\text{AcH}]' = k_1[\text{AcH}] + k_2[\text{Me}][\text{AcH}] + k_5[\text{H}][\text{AcH}] = 2k_1[\text{AcH}] + k_2\sqrt{\frac{k_1}{k_6}}[\text{AcH}]^{3/2}$$

$$[\text{CH}_4]' = k_2[\text{Me}][\text{AcH}] = k_2\sqrt{\frac{k_1}{k_6}}[\text{AcH}]^{3/2}$$

$$[\text{C}_2\text{H}_6]' = k_6[\text{Me}]^2 = k_1[\text{AcH}]$$

$$[\text{H}_2]' = k_5[\text{H}][\text{AcH}] = k_1[\text{AcH}]$$

$$[\text{CO}]' = k_3[\text{Ac}] + k_4[\text{HCO}] = 2k_1[\text{AcH}] + k_2\sqrt{\frac{k_1}{k_6}}[\text{AcH}]^{3/2}$$

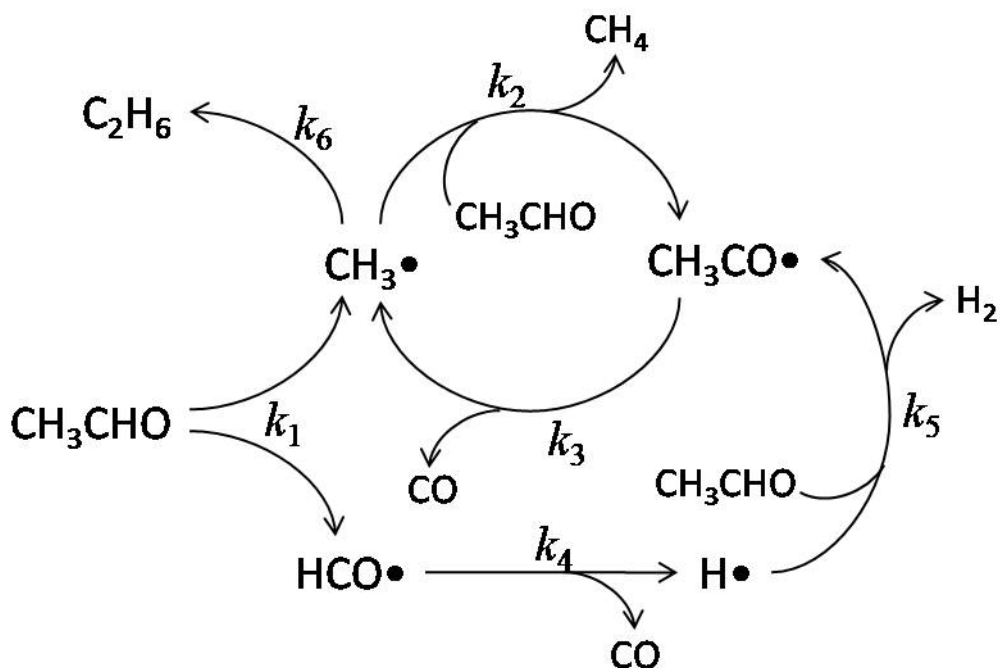
- e) この問題を解くには，まず異なる生成物を与える反応の生成速度に注目する。エタンと水素を生じる反応はエタナールに対して一次であり，速度は等しい。メタンの生成反応はエタナールに対して 3/2 次である。CO は両方の経路で生じる。一次反応の経路での CO の生成速度はエタンと水素の生成速度の 2 倍であり，3/2 次反応の経路での生成速度はメタンの生成速度に等しい。

活性化エネルギーを求めるにはアレニウス式を用いる。活性化エネルギーは指数項なので，見かけの速度定数が素反応の速度定数の積で表されているときは，反応全体の（見かけの）活性化エネルギーは素反応の活性化エネルギーの和になる。商や累乗の場合も同様の考え方で計算する。たとえば，見かけの速度定数が平方根で表されている場合は対応する（見かけの）活性化エネルギーを 1/2 倍する。



（訳注）経路 (ii) は，反応 2 と 3 の式を足し合わせた式であり，典型的な連鎖反応の成長過程である。一方，経路(i)は，反応 1，4，5，3，6 の式を足し合

わせた式である。この反応は多段階反応ではあっても、連鎖反応ではない。問題 **b)**では、経路 (i) にのみ関わっている反応 4, 5を「成長過程」に分類しているが、これが妥当かどうかは疑問が残る。



(訳注) propagation reaction の訳語は、学術用語集では「伝搬反応」となっており、高分子分野では「成長反応」が使われるように記されている。しかし、「伝搬」という言葉は一般的にはほとんど用いられず、高校生には聞き慣れない言葉であると考え、高校生にも馴染みのある「成長」のほうを用いた。

問題 10 酵素の反応速度論

a) i)
$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - (k_{-1} + k_2)[ES]$$

ii)
$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[ES]$$

b)
$$[ES] = \frac{[S][E]_0}{K_m + [S]}$$

c)
$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_m + [S]}$$

d)
$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{V_{\max}[S]}{K_m + [S]}$$

- e) 生成物の吸光係数は 299 nm で $9000 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ と計算される。各時刻での生成物の濃度と各 GTP 濃度での生成反応の初速度は次の表のようになる。

GTP 濃度	200 μM	150 μM	100 μM	80 μM	60 μM	40 μM	20 μM
時間 (s)	生成物の濃度 (μM)						
6	0.571	0.521	0.494	0.437	0.419	0.288	0.219
7	0.648	0.608	0.530	0.504	0.431	0.281	0.274
8	0.787	0.710	0.631	0.562	0.502	0.343	0.281
9	0.776	0.781	0.710	0.657	0.579	0.361	0.328
10	0.909	0.889	0.788	0.717	0.638	0.430	0.336
11	1.00	0.982	0.836	0.780	0.709	0.494	0.391
12	1.14	1.02	0.943	0.857	0.786	0.550	0.429

初速度 ($\mu\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$)

0.0910 0.0871 0.0755 0.0702 0.0640 0.0464 0.0328

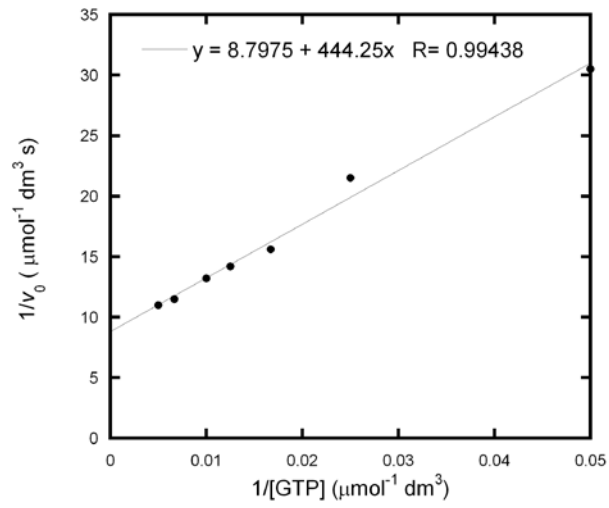
f) (d)で得られた等式を，一次式の形に変形する仕方はいろいろある． $d[\text{P}]/dt$ を V と書くと最も簡単な形は

$$\frac{1}{V} = \frac{K_m}{V_{\max} [\text{S}]} + \frac{1}{V_{\max}}$$

g)

[GTP] ($\mu\text{mol dm}^{-3}$)	V_o ($\mu\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$)	$1/[\text{GTP}]$ ($\mu\text{mol}^{-1} \text{dm}^3$)	$1/V_o$ ($\mu\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}$)
20	0.0328	0.0500	30.5
40	0.0464	0.0250	21.5
60	0.0640	0.0167	15.6
80	0.0702	0.0125	14.2
100	0.0755	0.0100	13.2
150	0.0871	0.00667	11.5
200	0.0910	0.00500	11.0

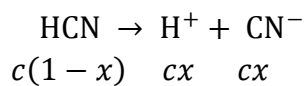
$1/[\text{GTP}]$ に対して $1/V_o$ をプロットすると，次のようになる。



したがって V_{\max} の値は $0.114 \mu\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$ であり, K_m の値は $50.5 \mu\text{mol dm}^{-3}$ となる.

問題 11 シアン化水素酸

a)



$$K_a = \frac{cx^2}{(1-x)} \Rightarrow cx^2 + K_a x - K_a = 0$$

$$\Rightarrow x = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a c}}{2c}$$

$$[\text{H}^+] = cx = 2.22 \times 10^{-5} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 4.65 \quad [\text{OH}^-] \text{が無視可能である。}$$

b)

(1) $[\text{H}^+][\text{CN}^-] = K_a[\text{HCN}]$

(2) $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$

(3) $[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{CN}^-] + [\text{OH}^-]$

(4) $[\text{Na}^+] = [\text{CN}^-] + [\text{HCN}]$

(5) $[\text{H}^+] = 3.98 \times 10^{-8} \text{ M}$

(2)より $[\text{OH}^-] = 2.51 \times 10^{-7} \text{ M}$

(1)より $[\text{HCN}] = \frac{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}{K_a} = 80.8 [\text{CN}^-]$

(3)より $[\text{Na}^+] = [\text{CN}^-] + 2.11 \times 10^{-7} \text{ M}$

(4)より $[\text{HCN}] = 2.11 \times 10^{-7} \text{ M}$

以上より $[\text{CN}^-] = 2.62 \times 10^{-9} \text{ M}$, $[\text{Na}^+] = 2.14 \times 10^{-7} \text{ M}$

従って 10 L の純水に混入したNaCNは

$$2.14 \times 10^{-6} \text{ mol} = 0.105 \text{ mg}$$

である。

問題 1 2 塩素の電気化学

b) 酸性溶液と塩基性溶液での過塩素酸イオンの半電池反応の差をとると

	E° / V	$\Delta G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
$\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-$	0.37	-71.4
$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1.20	-231.6
<hr/>		
$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{OH}^-$		+80.1

よって $K_w = 9.2 \times 10^{-15}$

ii) 塩基性条件下では

	E° / V	$\Delta G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
$\frac{1}{2}\text{Cl}_2 + e^- \rightarrow \text{Cl}^-$	1.36	-131.2
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + 2\text{OH}^-$	0.42	-40.5
<hr/>		
$\text{Cl}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{ClO}^- + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$		-90.7

よって $K_c = 7.9 \times 10^{15}$.

酸性条件下では

	E° / V	$\Delta G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
$\frac{1}{2}\text{Cl}_2 + e^- \rightarrow \text{Cl}^-$	1.36	-131.2
$\text{HOCl} + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.63	-157.3
<hr/>		
$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCl} + \text{Cl}^- + \text{H}^+$		+26.1

よって $K_c = 2.7 \times 10^{-5}$.

iii) HOClの $\text{p}K_a$ は、

	$\Delta G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
$\text{HOCl} + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-157.3

$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + e \rightarrow \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + 2\text{OH}^-$	-40.5
$\text{HOCl} + \text{H}^+ + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{ClO}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	-116.8
$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{OH}^-$	+160.2
$\text{HOCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{ClO}^-$	+43.4

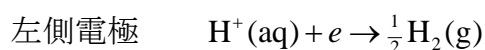
$$K_a = 2.4 \times 10^{-8} \text{ and } \text{p}K_a = 7.61$$

(iv) pH 7.5 でのこの K_a 値から、 $[\text{HOCl}]/[\text{OCl}^-] = 1.29$ となり、 $[\text{HOCl}] = 0.113$ mM、 $[\text{OCl}^-] = 0.087$ mM となる

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{\text{Cl}_2}^{1/2}}{[\text{HOCl}][\text{H}^+]} \right) \text{ あるいは } E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{\text{Cl}_2}^{1/2}[\text{OH}^-]^2}{[\text{OCl}^-]} \right)$$

いずれにしても、塩素の活量を 1 とすると求める値は 1.13 V となる。

問題 13 **CuBr** の溶解度



(ただし、添字 **s, aq, g** はそれぞれ固体状態、水溶液中、気体状態を表す。)

ネルンストの式
$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[\text{H}^{\text{+}}][\text{Br}^{\text{-}}]}{P_{\text{H}_2}^{1/2}} \right)$$

標準電極電位 $E^{\circ} = +0.086 \text{ V}$



$$\Delta G^{\circ}(\text{CuBr(s)} + e \rightarrow \text{Cu(s)} + \text{Br}^{\text{-}}(\text{aq})) = -8.3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G^{\circ}(\text{Cu}^{\text{+}}(\text{aq}) + e \rightarrow \text{Cu(s)}) = -50.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

差をとると、**CuBr** の溶解に対する ΔG° は、

$$\Delta G^{\circ}(\text{CuBr(s)} + e \rightarrow \text{Cu}^{\text{+}}(\text{aq}) + \text{Br}^{\text{-}}(\text{aq})) = +42.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

さらに、溶解度積 K_s は、 $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_s$ を用いて、

$$K_s = 4.2 \times 10^{-8}$$

c) 臭化物イオンの濃度は

$$[\text{Br}^-(\text{aq})] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$$

なので、銅イオンの濃度は

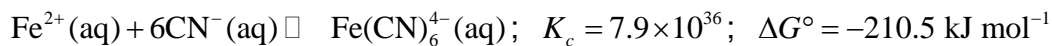
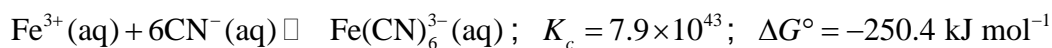
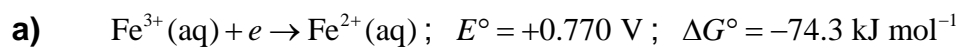
$$[\text{Cu}^+] = 4.2 \times 10^{-4} \text{ M}$$

d) ネルンストの式を用いて、

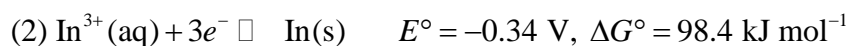
$$E_2 - E_1 = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{p_2^{1/2}}{p_1^{1/2}} \right) = \frac{RT}{2F} \ln 2 = .0089 \text{ V}$$

(.0089 V は 0.0089 V のことである)

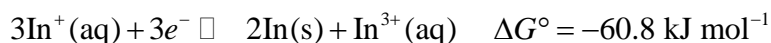
問 14 電気化学的平衡



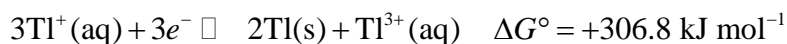
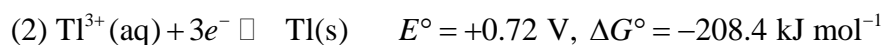
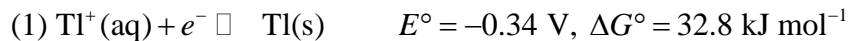
従って、これらの式から



(1)の3倍から(2)を引くと、



$$K_c = 4.5 \times 10^{10}$$



このエネルギーに対応する波長 λ は、 $\lambda = hc/E$ から 308 nm となる。

(解答は T = 298 K で計算している。)

問題 15 塩素分子の光解離

イオンの運動エネルギーは $eV = \frac{1}{2}mv^2$ であるから、

$$v = (2 e V / m)^{1/2} = 128\,600 \text{ m s}^{-1}.$$

(訳者注: 問題文には明示されていないが、イオンの電荷は 1 として計算する。
e は電気素量)

イオンの飛行距離 d は 0.4m であるから、飛行時間 t は $t = d/v = 3.11 \mu\text{s}$.

原子は動径方向に 3.11 μs の時間に 6.34 mm 進むので、その速さ v_{Cl} は 2038 m s^{-1} .

エネルギー保存則より、 $h\nu - D_0 = 2 (\frac{1}{2} m_{\text{Cl}} v_{\text{Cl}}^2)$. 与えられたデータから、 $D_0 = 4.035 \times 10^{-19} \text{ J}$ (2.519 eV), $m_{\text{Cl}} = 5.812 \times 10^{-26} \text{ kg}$, $v_{\text{Cl}} = 2038 \text{ m s}^{-1}$.

よって光子のエネルギー $h\nu$ は $6.449 \times 10^{-19} \text{ J}$ (4.026 eV) となり、対応する波長 λ ($= hc/E$) は 308 nm.

問題 16 レーザ冷却

a) $E = \frac{3}{2}kT = 1.81 \times 10^{-20} \text{ J}$

$$p = \sqrt{2mE} = 4.90 \times 10^{-23} \text{ kg m s}^{-1}$$

$$v = p/m = 738 \text{ m s}^{-1}$$

b) $\nu = c/\lambda = 7.5522 \times 10^{14} \text{ Hz}$

$$E = h\nu = 5.0042 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$p = h/\lambda = 1.6692 \times 10^{-27} \text{ kg m s}^{-1}$$

c) 各サイクルで、イオンの平均運動量は、吸収した光子の運動量分だけ減少する。光子の再放出は等方的なので、平均運動量には影響を与えない。

$$\Delta p_{\text{atom}} = -1.6692 \times 10^{-27} \text{ kg m s}^{-1}$$

$$\Delta v_{\text{atom}} = \Delta p_{\text{atom}}/m = -2.5156 \times 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$$

したがって、イオンを静止させるためには、約 2.93×10^4 個の光子が必要である。

d) $\text{Ca}^+ : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$

$$l = 0 \text{ であるので、 } \hbar\sqrt{l(l+1)} = 0$$

$$s = \frac{1}{2} \text{ であるので、 } \hbar\sqrt{s(s+1)} = \hbar\frac{\sqrt{3}}{2}$$

e) p 軌道にある電子は $l = 1$ であるので、 $\hbar\sqrt{l(l+1)} = \hbar\sqrt{2}$

$$s = 1/2 \text{ であるので、 } \hbar\sqrt{s(s+1)} = \hbar\frac{\sqrt{3}}{2}$$

f) $j = 1/2$ (反平行)

$j = 3/2$ (平行)

(訳注：どちらの j の値が平行・反平行に対応しているのかまでは、問題では問われていないので、 j の値のみでも正解とすべきと考えます)

g) エネルギーが低いほうの励起状態への遷移エネルギーは、(b)で計算されたとおり、 $E = h\nu = 5.0042 \times 10^{-19}$ J

エネルギーが高いほうの励起状態への遷移エネルギーは、
 $E = hc/\lambda = 5.0484 \times 10^{-19}$ J

両状態のエネルギー差は、 $\Delta E = 4.43 \times 10^{-21}$ J

問題 17 水素結合力の測定

a)
$$\delta_{\text{obs}} = x_{\text{h}}\delta_{\text{h}} + x_{\text{f}}\delta_{\text{f}}$$

ここで、 X_{h} と X_{f} はそれぞれ水素結合した分子および水素結合状態ではない分子のモル分率を示しており、 $X_{\text{h}} + X_{\text{f}} = 1$ とする。

b)
$$K = \frac{x_{\text{h}}}{x_{\text{f}}}$$

$$\delta_{\text{obs}} = x_{\text{h}}\delta_{\text{h}} + x_{\text{f}}\delta_{\text{f}} = x_{\text{h}}\delta_{\text{h}} + (1 - x_{\text{h}})\delta_{\text{f}} \Rightarrow x_{\text{h}}(\delta_{\text{h}} - \delta_{\text{f}}) = \delta_{\text{obs}} - \delta_{\text{f}}$$

そして

$$\delta_{\text{obs}} = (1 - x_{\text{f}})\delta_{\text{h}} + x_{\text{f}}\delta_{\text{f}} \Rightarrow x_{\text{f}}(\delta_{\text{f}} - \delta_{\text{h}}) = \delta_{\text{obs}} - \delta_{\text{h}}$$

$$\begin{aligned} K &= \frac{x_{\text{h}}}{x_{\text{f}}} = \frac{\delta_{\text{obs}} - \delta_{\text{f}}}{\delta_{\text{h}} - \delta_{\text{f}}} \times \frac{\delta_{\text{f}} - \delta_{\text{h}}}{\delta_{\text{obs}} - \delta_{\text{h}}} = \frac{\delta_{\text{obs}} - \delta_{\text{f}}}{\delta_{\text{h}} - \delta_{\text{f}}} \times \frac{\delta_{\text{h}} - \delta_{\text{f}}}{\delta_{\text{h}} - \delta_{\text{obs}}} \\ &= \frac{\delta_{\text{obs}} - \delta_{\text{f}}}{\delta_{\text{h}} - \delta_{\text{obs}}} \end{aligned}$$

と表される。

c) (解答)

T/K	δ_{obs}	K
220	6.67	0.5607
240	6.5	0.4211
260	6.37	0.3300
280	6.27	0.2676
300	6.19	0.2217

d) $\ln K$ と $1/T$ のプロットから得られた直線の傾きは $-\Delta_r H^\circ / R$ を意味し、その値は 764.1 K となる。よって、 $\Delta_r H^\circ$ は以下の式で求められる。

$$\Delta_r H^\circ = -764.1 \times 8.3145 \text{ J mol}^{-1} = -6.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

また、その切片から $\Delta_r S^\circ / R = -4.050$ とり、 $\Delta_r S^\circ$ は以下のようになる。

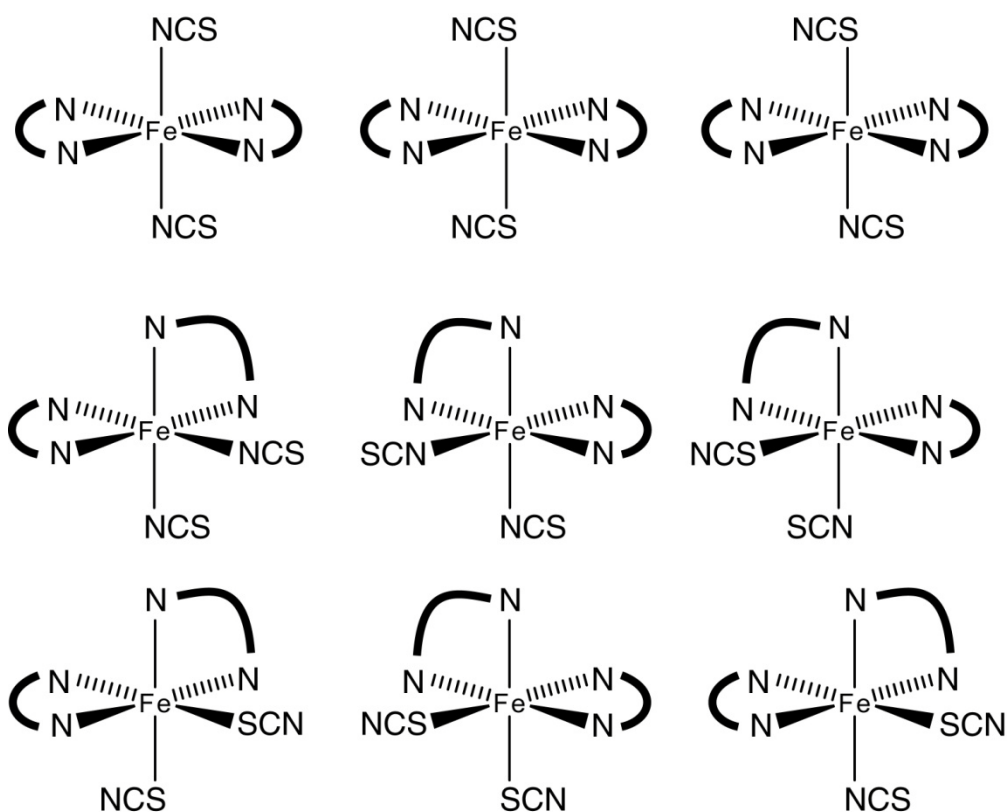
$$\Delta_r S^\circ_{(300)} = ((\Delta_r H^\circ - \Delta_r G^\circ_{(300)}) / 300) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = -34 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

e) エンタルピー変化は発熱であり、これは新しい結合が形成されることを考慮すると驚くべきことではない。しかし、その値は共有結合が形成する場合の発熱量よりもはるかに小さい。

分子鎖が環状構造になって回転自由度が失われるため、エントロピー変化は負になる。

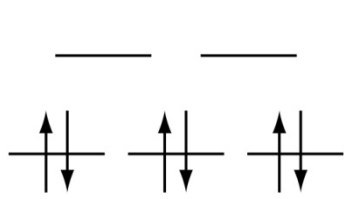
問題 18 磁性錯体

a) NCS 配位子は硫黄、窒素のいずれを介しても結合できる。2座配位したフェナントロリン配位子を、8面体型錯体の隣り合うサイトを結ぶ線として表すと、以下に示す異性体が得られる。



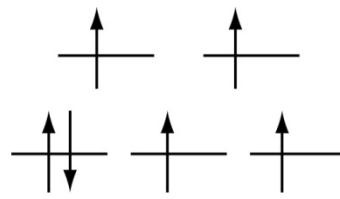
b) 鉄は2価であることから、寄与しているd電子の数は6個である。

c) $\mu_{\text{eff}} = 4.9 \text{ B.M.} = \sqrt{n(n+2)}$. これより $n = 4$.



at low temp, net spin = 0

低温の場合、正味のスピンの値 = 0

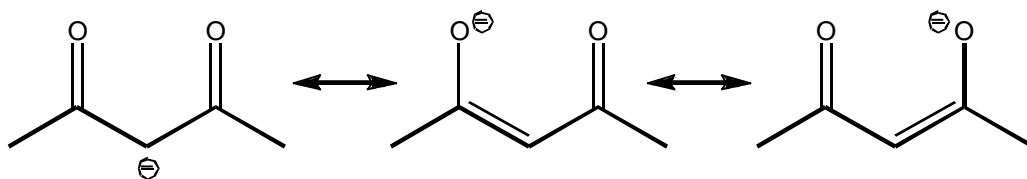


at high temp, four unpaired electrons

高温の場合、4つの不対電子

d & e) 残念ながら、この問題はややあいまいである。フントの規則は縮重した軌道にのみ適用される。パウリの排他律には常に従う。

f)

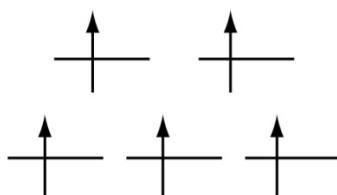
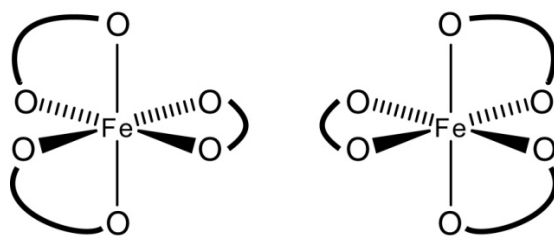


g)



h) $\mu_{\text{eff}} = 5.9 \text{ B.M.} = \sqrt{n(n+2)}$. Solving gives $n = 5$.

$\mu_{\text{eff}} = 5.9 \text{ B.M.} = \sqrt{n(n+2)}$. これより $n = 5$.



問題 19 爆発性のある S_4N_4



上記以外に、より多くのアンモニア分子が生成物である HCl と反応する場合の解答もありうる。具体的には下の式のようになる。



b) 各元素から 1mol の S_4N_4 を生成するには、S-S 結合を 4 つ、N≡N 結合を 2 つ切り、S=N 結合を 4 つ、S-N 結合を 4 つ形成する必要がある。

$$\Delta_f H^\circ = 4(226) + 2(946) - 4(328) - 4(273) = 392 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(この値は、結合力の不正確な性質によるため、多少不確かである。)

c) a) の最初の式に従って考えると次のようになる。

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(S_4N_4) + 12\Delta_f H^\circ(HCl) + 1/4 \Delta_f H^\circ(S_8) - 4\Delta_f H^\circ(NH_3) - 6\Delta_f H^\circ(SCl_2)$$

$$392 + 12(-92.3) + 0 - 4(-45.9) - 6(-50.0) = -232 \text{ kJ mol}^{-1}$$



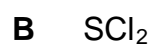
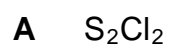
続いて、生成した AsF_3 と AsF_5 、 AsF_6^- と錯体形成がおこり、次の式を書くことができる。



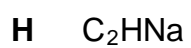
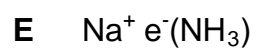
ii) この反応中には、Sn(II) は酸化されて Sn(IV) となる。



問題 20 硫黃化合物



問題 21 ナトリウムの反応



問題 22 塩素化合物

A Cl_2

B Cl_2O

C HClO

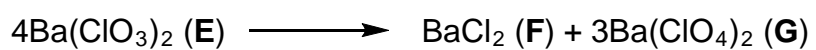
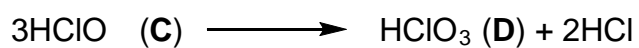
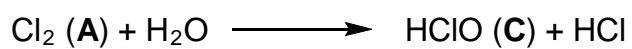
D HClO_3

E $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$

F BaCl_2

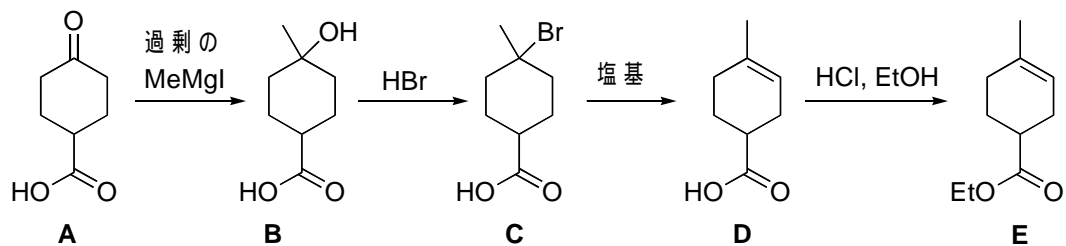
G $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ **H** $\text{ClO}_2(?)$

b)

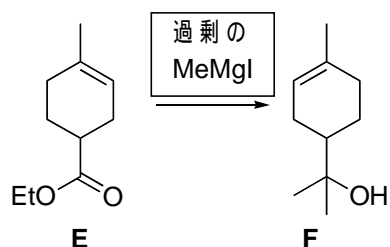


問題23 パーキン二世によるテルペンの合成

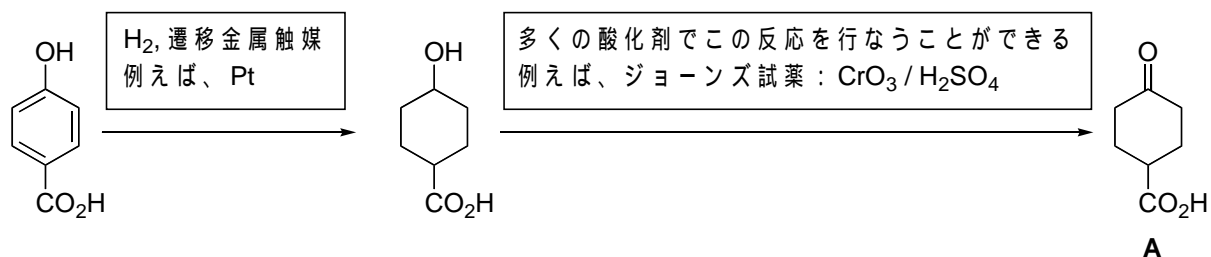
a)



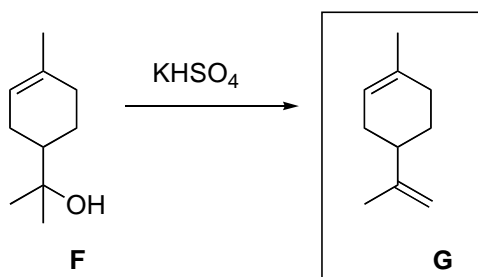
b)



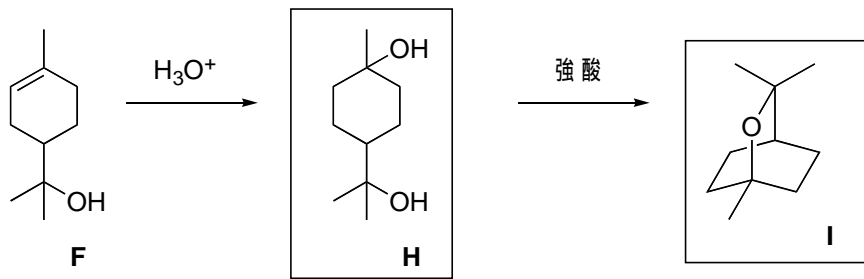
c)



d)



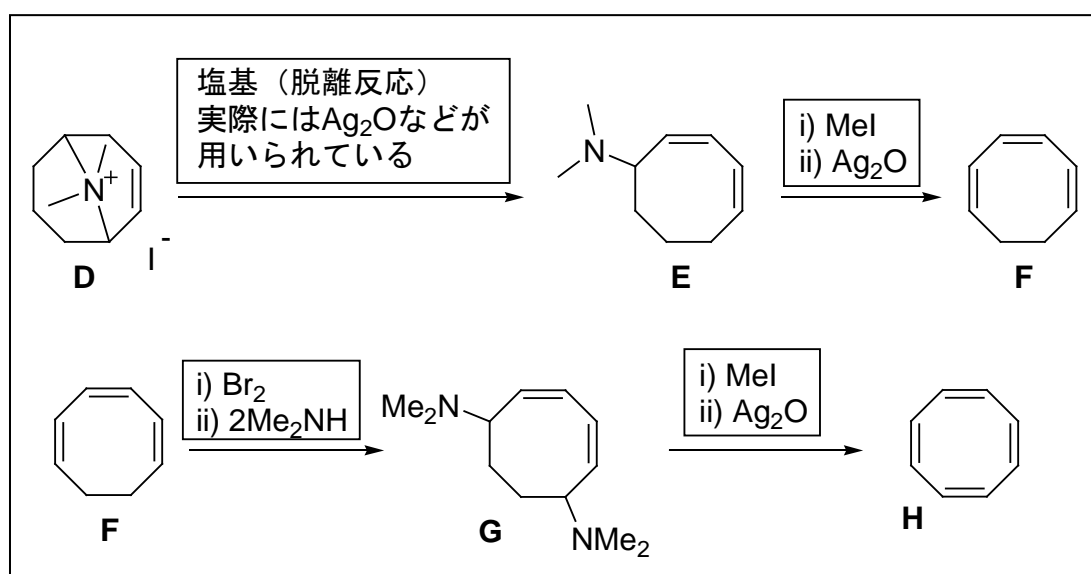
e)



問題 24 : シクロオクタテトラエン

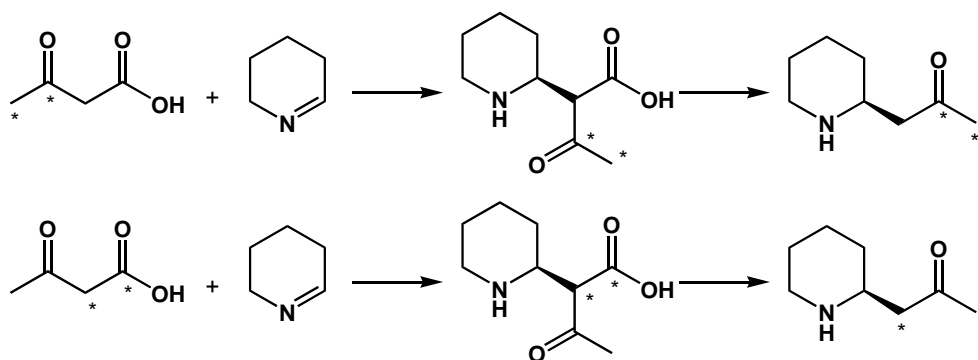
a)

b)

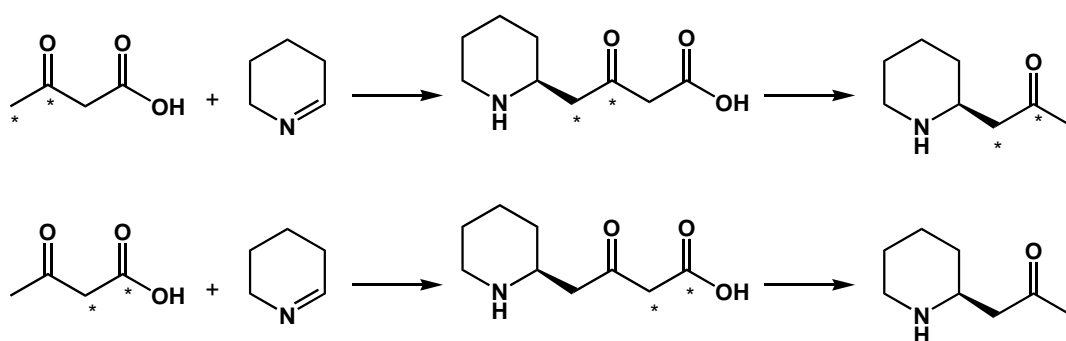


c) それぞれの生合成経路において、合成されるペレチエリンの ^{13}C 標識される炭素の位置を以下にアスタリスクで示した。

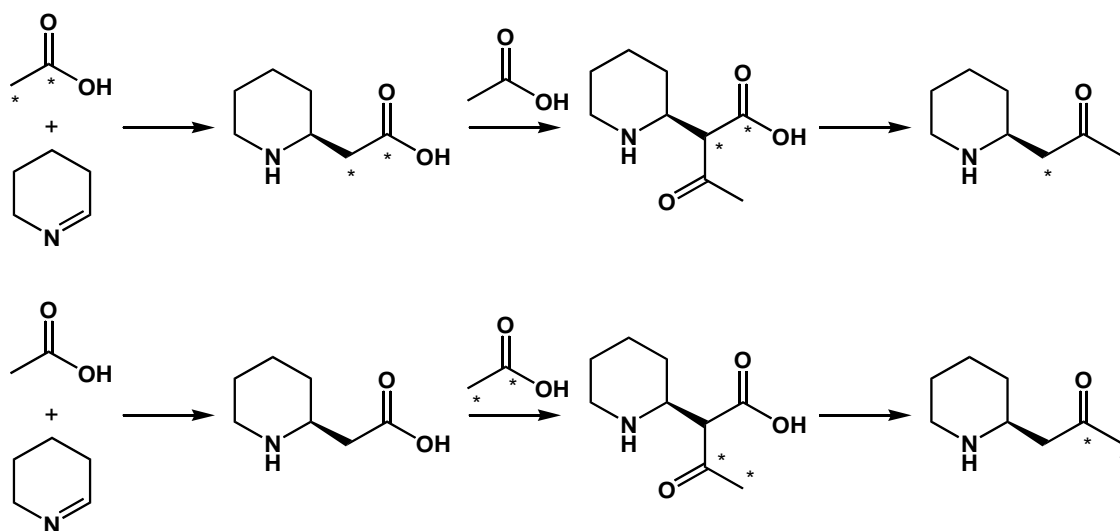
經路 1



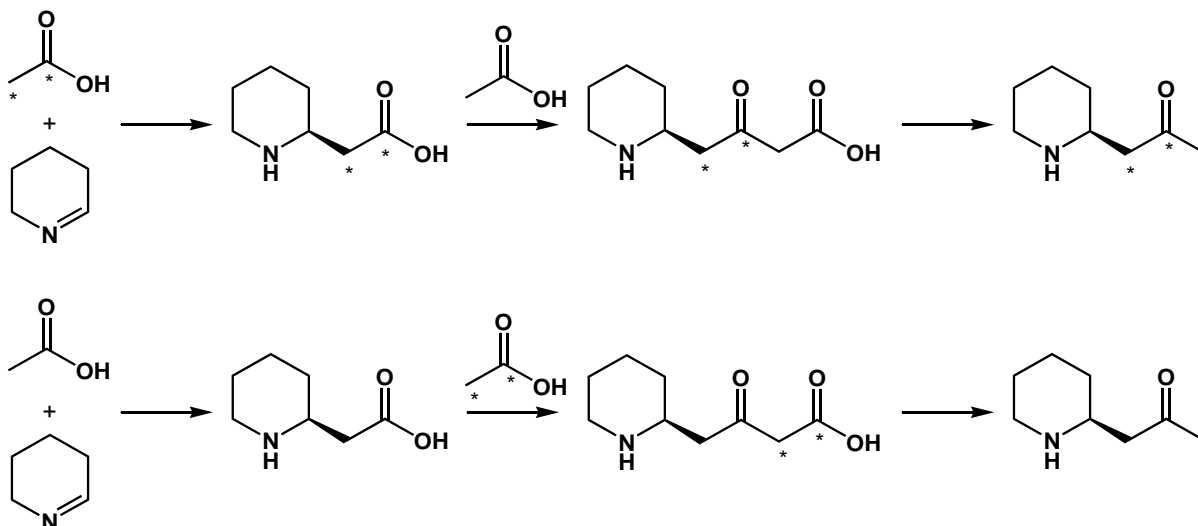
經路 2



經路 3



經路 4



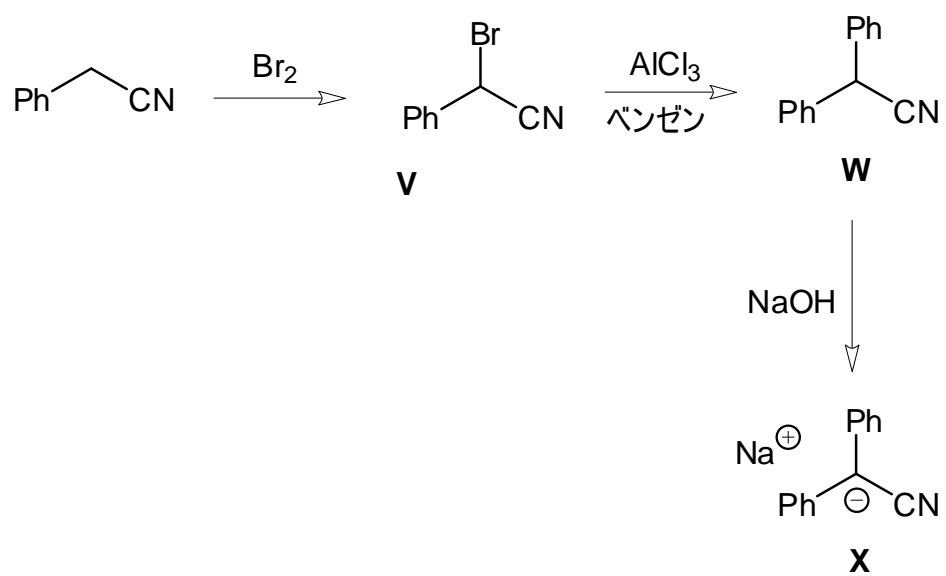
d) この実験では経路1および3を経路2および4に対して区別することができる。

e) この実験では経路1および2を経路3および4に対して区別することができる。

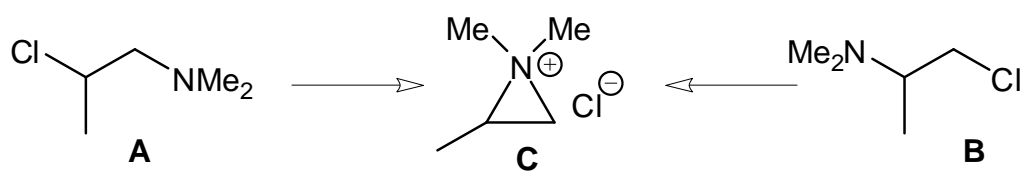
f) 実験1および2のNMRスペクトルにおいて新たに観測されたピークは、 ^{13}C 核同士のカップリングによるものである。このことから、実験1では炭素kとjの両方が ^{13}C 標識されている生成物が存在することが分かるので、ペレチエリンは経路1あるいは3を経由して生合成されていると考えられる。また、実験2では炭素j、kおよびlの全てが ^{13}C 標識されている生成物が存在することが分かるので、これらの結果から生合成は経路1を経由して行われていると考えられる。

問題 25 : メタドンの合成

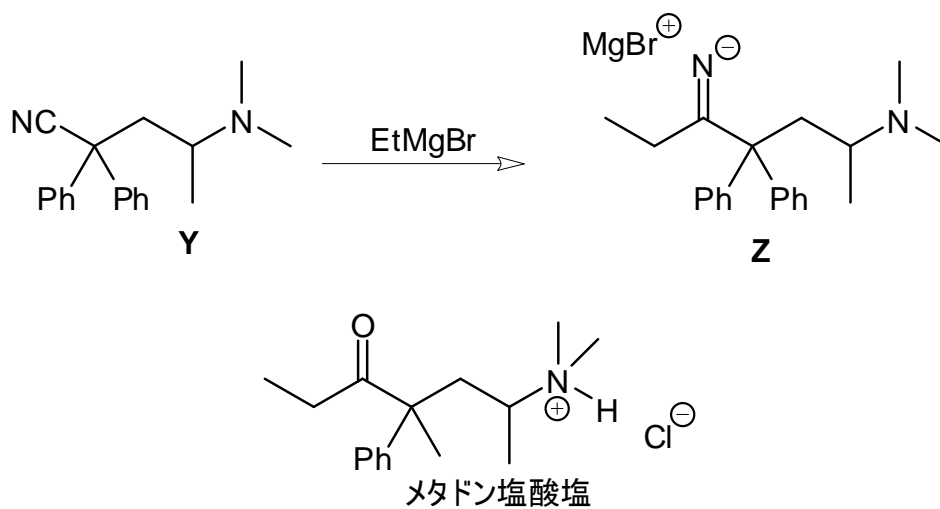
a)



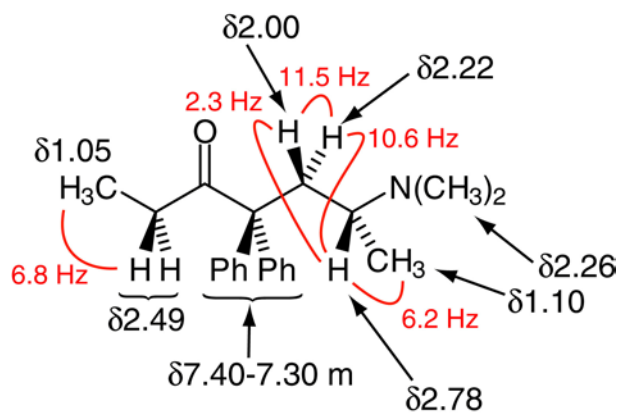
b)



c)

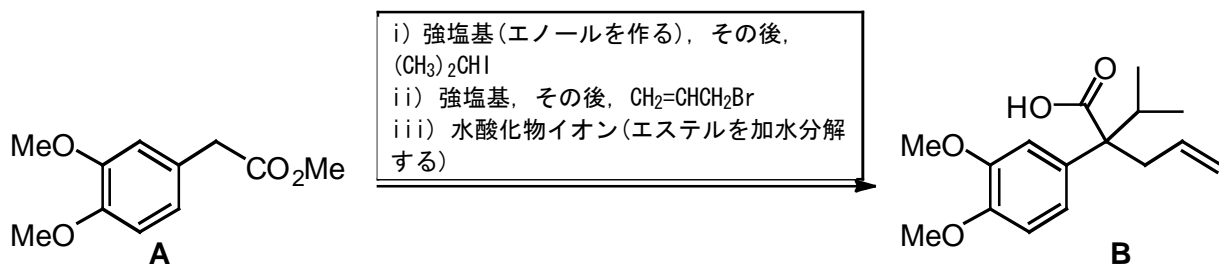


d, e) *R*-メタドンの構造とスペクトルの帰属は以下のようにになる。

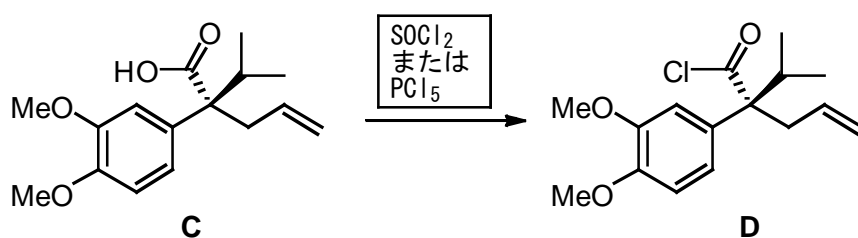


問題 26 バラパミル

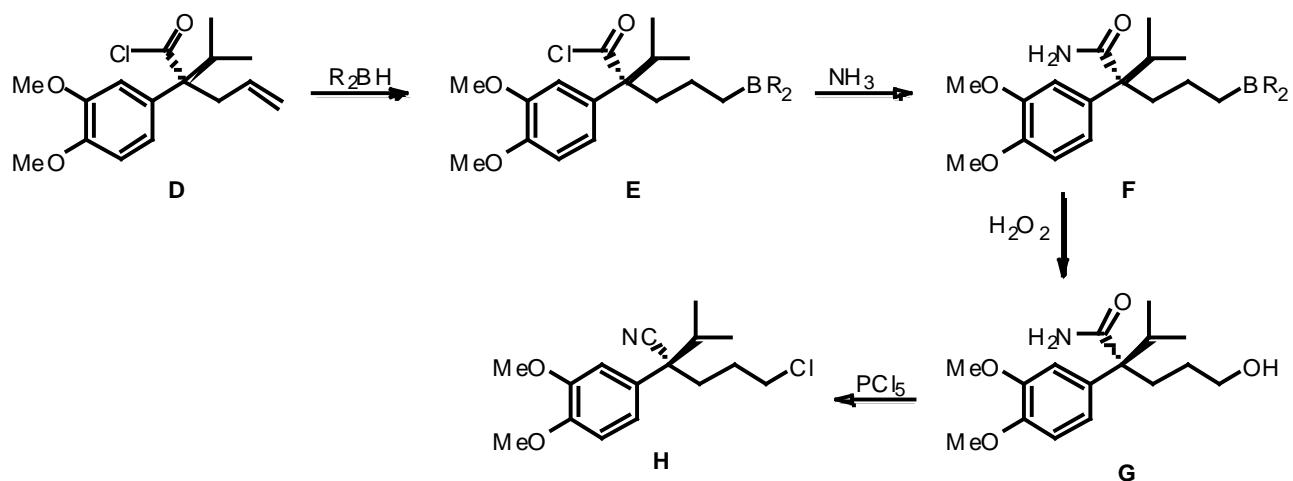
a)



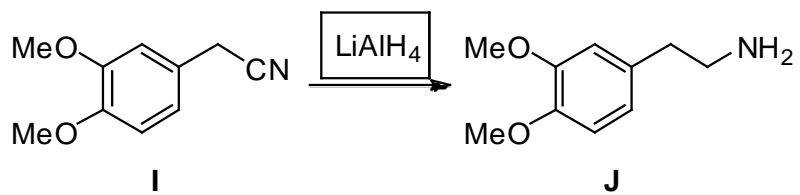
b)



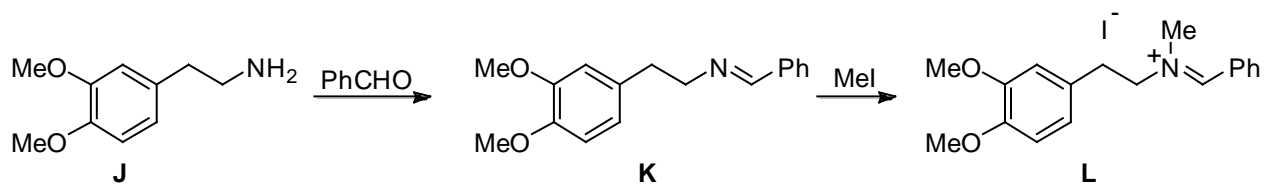
c)



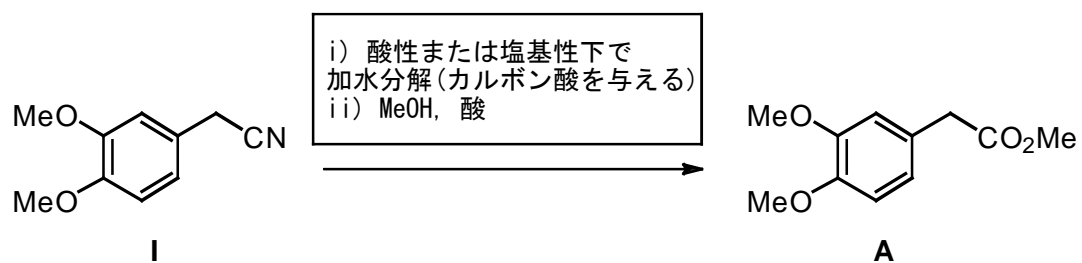
d)



e)



f)



問題 27: ペプチドのマススペクトロメトリー(質量スペクトル)

- a)** i) Glx が 2 つとも同じものときは、独立したペプチド配列の数は、 $10!/(4! \times 2!) = 75600$ となる。
- ii) Glx が互いに異なる場合には、独立したペプチド配列の数は、 $10!/4! = 151200$ ということになる。
- b)** Asx と Glx がそれぞれ何であるかによって以下の 6 通りのペプチドが可能である:

アミノ酸	ペプチドの質量	アミノ酸	ペプチドの質量
Asn, Gln, Gln	1213	Asp, Gln, Gln	1214
Asn, Gln, Glu	1214	Asp, Gln, Glu	1215
Asn, Glu, Glu	1215	Asp, Glu, Glu	1216

- c)** イオン b1 の質量は、ポリペプチドの最初のアミノ酸が何であるかを決めるのに使うことができる:

$$\text{式量(アミノ酸 1)} = \text{質量(b1)} + \text{式量(O)} + \text{式量(H)} = 129.2.$$

この数値はタンパク質中にある典型的な 20 種のどのアミノ酸にも一致していないので、アミノ酸 1 が Mod だということになる。

アミノ酸 2 から 9 は、続いて現れる b イオンの質量を順に見ていくことで決められる:

イオン	質量/電荷	b(n)と b(n-1)の質量差	何番目のアミノ酸か	アミノ酸の質量
b9	1082.2	97.2	9	115.2
b8	985	113	8	131.0
b7	872	128.2	7	146.2
b6	743.8	97.1	6	115.1
b5	646.7	137	5	155.0

b4	509.7	97.2	4	115.2
b3	412.5	186.1	3	204.1
b2	226.4	114.2	2	132.2
b1	112.0			

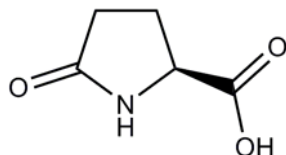
最後に、アミノ酸 10 はポリペプチドならびにイオン b9 の質量から求められる：.

$$\text{式量(アミノ酸 10)} = \text{式量(X)} - \text{質量(b9)} + \text{式量(H)} = 115.6.$$

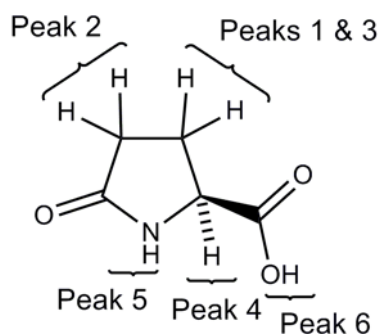
従って、ポリペプチド X の配列は以下のとおりである。

Mod-Asn-Trp-Pro-His-Pro-Gln-Ile-Pro-Pro

- d) 修飾を受けたアミノ酸の質量は 129.2 である。
- e) アミノ酸組成から、Mod は Gln か Glu に由来するものであると分かる。質量と NMR スペクトルは、通常ピログルタミン酸と呼ばれる以下の環状アミノ酸を考えると説明が付く：



- f) 有機溶媒中の Mod の ^1H NMR スペクトルのピークに化学シフトの小さいものから大きいものへと順番に 1 から 6 の番号をつけると、各ピークは以下のよう
に帰属できる：



オリンピック代表候補生徒が、ピーク 1 と 3 がそれぞれどちらの H に対応するかをいい当てることまでは期待していない。

問題 28 化石に含まれるポリペプチド

- a) y_1 イオンの質量からポリペプチドの末端のアミノ酸の種類が分かる。 y_1 イオンは対応するアミノ酸より質量が 1 だけ大きくなる。よって、末端アミノ酸はアルギニンである。

イオンの y シリーズは表のように大体そろっている。以下に示すように連続する y イオンの質量を比較することにより、アミノ酸の配列が分かる。

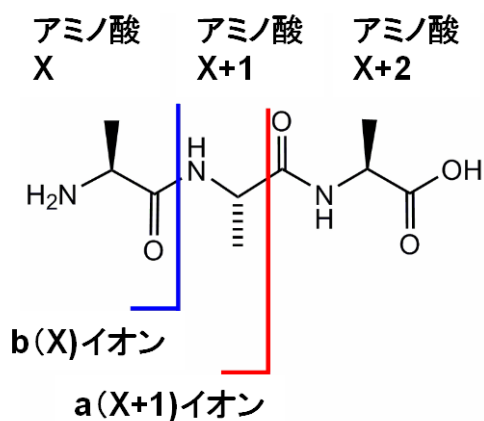
イオン	m/z	$y(n)$ と $y(n-1)$ の質量差	対応するアミノ酸	アミノ酸の質量
y_1	175.1			
y_2	272.2	97.1	18	115.1
y_3	401.2	129.0	17	147.0
y_4				
y_5	611.4			
y_6	726.4	115.0	14	133.0
y_7	823.4	97.1	13	115.1
y_8	986.5	163.1	12	181.1
y_9	1083.5	97.1	11	115.1
y_{10}				
y_{11}	1267.6			
y_{12}	1338.7	71.0	8	89.0
y_{13}	1395.7	57.0	7	75.0

y14	1508.8	113.1	6	131.1
y15	1694.9	186.1	5	204.1
y16	1831.9	137.1	4	155.1
y17	1946.9	115.0	3	133.0

y シリーズの表より配列は次のとおりである。

Tyr-Leu-Asp-His-Trp-Leu/Ile/Hyp-Gly-Ala-xxx-xxx-Pro-Tyr-Pro-Asp-xxx-xxx-Glu-Pro-Arg

配列のなかで 15 番目のアミノ酸の種類は b14 と a15 との質量差から決定することができる。[訳注 ; Mr: 質量, mass: イオン化された質量]



$$\text{Mr}(\text{amino acid } 15) = \text{mass}(\text{a}15) - \text{mass}(\text{a}14) + M_r(\text{C}) + 2M_r(\text{O}) + 2M_r(\text{H}) = 115.0$$

(訳注 : おそらく式中の a14 は b14 の誤り)

故にアミノ酸 15 はプロリンである。

y3 イオンと y5 イオンの質量差からアミノ酸 15 と 16 が結合したジペプチドの質量を見積もることができる。

$$M_r(15-16 \text{ dipeptide}) = \text{mass}(y_5) - \text{mass}(y_3) + M_r(\text{H}_2\text{O})$$

$$M_r(\text{amino acid } 16) = M_r(15-16 \text{ dipeptide}) - M_r(\text{amino acid } 15) + M_r(\text{H}_2\text{O}) = 131.1$$

故にアミノ酸 16 はイソロイシンか、ロイシンあるいはヒドロキシプロリンである。

アミノ酸 10 の質量は b_9 イオンと b_{10} イオンの質量差から見積もられる。

$$M_r(\text{amino acid } 10) = \text{mass}(b_{10}) - \text{mass}(b_9) + M_r(\text{H}_2\text{O})$$

アミノ酸 10 はアラニンである。

y_1 イオンと y_9 イオンの質量差からアミノ酸 9 と 10 が結合したジペプチドの質量を見積もることができる。

$$M_r(9-10 \text{ dipeptide}) = \text{mass}(y_{11}) - \text{mass}_r(y_9) + M_r(\text{H}_2\text{O})$$

$$M_r(\text{amino acid } 9) = M_r(9-10 \text{ dipeptide}) - M_r(\text{amino acid } 10) + M_r(\text{H}_2\text{O})$$

(訳注 : mass_r はおそらく mass の誤り)

アミノ酸 9 は 131.1 の質量を有するので、イソロイシンかロイシン或いはヒドロキシプロリンである。

故にポリペプチドの配列は次ようになる

Tyr-Leu-Asp-His-Trp-Leu/Ile/Hyp-Gly-Ala-Leu/Ile/Hyp-Ala-Pro-Tyr-Pro-Asp-Pro-Leu/Ile/Hyp-Glu-Pro-Arg

b) 本問題のポリペプチドのアミノ酸配列は馬のアミノ酸配列にもっとも類似している。

問題 29 : クレアチンキナーゼ

- a) 初期のATPを n_0 モル、平衡状態においてADPへと変換されるATPを x モルとする。

	ATP	ADP	Pi	Total
初期状態	n_0	0	0	n_0
平衡状態	$n_0 - x$	x	x	$n_0 + x$

よって

$$K' = \frac{\left(\frac{x^2}{(n_0 + x)^2} \right)}{\left(\frac{n_0 - x}{n_0 + x} \right)}$$

この式を変換して

$$x = \sqrt{\frac{Kn_0^2}{K+1}}$$

ゆえに $[\text{ADP}] = [\text{P}_i] = 9.99996377 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$

$[\text{ATP}] = 3.62 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$

- b) $-30.503 \text{ kJ mol}^{-1}$.

c & d)

ADPの濃度を計算するために、最初にクレアチンの濃度を計算する。そのためには、 ^{31}P NMRスペクトルにより測定されたホスホクレアチンの濃度、ならびに細胞中のクレアチンとホスホクレアチンの合計の濃度を用いる。

次に、クレアチンの濃度、ATPの濃度、ホスホクレアチンの濃度、ならびにクレアチンキナーゼの平衡定数を使ってADPの濃度を求める。

最後に、これらの濃度、ならびにb)で計算した $\Delta_r G^{\circ}(\text{ATP})$ を使って $\Delta_r G'(\text{ATP})$ を求める。

条件	[ホスホクレアチン] mol dm ⁻³	[ATP] mol dm ⁻³	[Pi] mol dm ⁻³	[クレアチン] mol dm ⁻³	[ADP] mol dm ⁻³	$\Delta_r G'$ (ATP) kJ mol ⁻¹
安静時	3.82×10^{-2}	8.20×10^{-3}	4.00×10^{-3}	4.30×10^{-3}	5.54×10^{-6}	-63.5
軽い運動	2.00×10^{-2}	8.50×10^{-3}	2.20×10^{-2}	2.25×10^{-2}	5.74×10^{-5}	-53.2
激しい運動	1.00×10^{-2}	7.70×10^{-3}	3.50×10^{-2}	3.25×10^{-2}	1.50×10^{-4}	-49.3

- e) これらのデータは、被験者が軽い運動ならびに激しい運動をしたときに $\Delta_r G'$ (ATP)が増加すること、ならびに激しい運動の後のほうが $\Delta_r G'$ (ATP)の増加が大きいことを示しており、この仮説を支持しているように見える。しかしながら、 $\Delta_r G'$ (ATP)の増加は二つの強度の運動でそれほど差がなく、またいずれの二つの場合においても $\Delta_r G'$ (ATP)は大きな負の値となる。それゆえ、この限られたデータから確かな結論を導き出すことは困難である。実際、細胞中では運動後に大きなpHの変化があり、これを考慮に入れると、これらの $\Delta_r G'$ (ATP)の値は軽い運動後および激しい運動後のいずれも誤差の範囲内となる。

さらなる実験によると、運動により疲労が引き起こされる際には、クレアチンなどの代謝物の濃度が安静時のレベルに戻る速さが重要な役割を担うということなども示されているようだ。