

# 化学平衡と反応速度論 授業プリント

根本夏紀 840762c

2009 年 2 月 25 日

## 0 初めに

このプリントは 2008 年度冬学期の佐藤健教員の授業「化学平衡と反応速度論」のノートを、筆者が独自の解釈に基づいてまとめたものである。必ずしもこのプリントが授業の範囲を網羅しているとは限らない。式変形を飛ばしたところも多いので、自分でやってみることをお勧めする。

## 1 化学平衡

### 1.1 熱力学の第一法則

任意の系において

$$dU = d'W + d'Q \quad (1.1)$$

が成立する。ただし、 $dU$  は系の内部エネルギー変化、 $d'W$  は系に加えられた仕事、 $d'Q$  は系に加えられた熱を表す。

### 1.2 自由エネルギー

(1.1) 式より次のいくつかの事項が成立する。

1. 断熱変化 :  $dU = d'W$  ( $d'Q = 0$ )

2. 定積変化 :  $dU = d'Q$  ( $d'W = 0$ )

3. 定圧変化 :  $dH = d'Q$  ( $dP = 0$ )

$d'W = -PdV$  により、

$$d'Q = dU + PdV$$

ここでエンタルピーを

$$H = U + PV \quad (1.2)$$

により定義すると (この両辺を全微分して)

$$dH = dU + PdV + VdP$$

これと仮定 ( $dP = 0$ ) を用いることによって

$$dH = d'Q \quad (1.3)$$

4. 等温変化 :  $dF = d'W$  ( $dT = 0$ )

可逆過程においては  $d'Q = TdS$  から

$$d'W = dU - TdS$$

ヘルムホルツの自由エネルギーを

$$F = U - TS \quad (1.4)$$

と決めると

$$dF = dU - TdS - SdT$$

これに仮定より  $dT = 0$  を代入することで

$$dF = d'W \quad (1.5)$$

この式では等温変化において内部エネルギー  $U$  のうち、仕事として取り出せるのが  $F$  であることを示している。

不可逆過程も含めて考えると

$$d'Q \leq TdS \iff dF \leq d'W \quad (1.6)$$

5. 等温定積変化 :  $dF \leq 0$  ( $dT = 0, dV = 0$ )

$d'W =$  となって、不可逆過程も含めると

$$dF \leq 0 \quad (1.7)$$

が成立する。

6. 等温定圧変化 :  $dG \leq 0$  ( $dT = 0, dP = 0$ ) 体積変化があるので、 $d'W = -PdV$  から

$$dF \leq -PdV \quad (1.8)$$

ここで、

$$G = F + PV \quad (1.9)$$

により、ギブスの自由エネルギーを定義すると、

$$dG = dF + PdV + VdP$$

であり、 $dP = 0$  によって、

$$dG \leq 0 \quad (1.10)$$

これは「等温・定圧」条件下で不可逆過程 (化学反応) が起こるとギブスの自由エネルギーが必ず減少することを示している。

### 1.3 状態の安定性 (平衡条件)

1. 「等温かつ定積」 :  $dF \leq 0 \cdots F$  が極小となるとところで状態が安定になる。

2. 「等温かつ定圧」 :  $dG \leq 0 \cdots G$  が極小となるとところで状態が安定になる。

## 1.4 相平衡

この節では示量性の変数 (体積やエネルギーなど) は全て 1 モルあたりの量として統一して考えることにする。

「等温・定積」条件下における平衡条件 ……  $F$ : 極小

熱浴 (水浴) に体積一定の箱が沈められており、その中に水蒸気が  $n_A$  モル、水が  $n_B$  モル、入っている状況を仮定する。

このとき「等温・定積」条件が成立する。容器の中の (ヘルムホルツの) 自由エネルギー  $F$  は

$$F = n_A F_A(T, V_A) + n_B F_B(T, V_B) \quad (1.11)$$

ただし、各量は以下のように定義した。

$F_A, F_B$  …… それぞれ水蒸気、及びに水の 1 モルあたりの自由エネルギー

$V_A, V_B$  …… 水蒸気、及びに水の 1 モルあたりの体積

極値条件  $\delta F = 0$  を考える。

$$\delta F = F_A \delta n_A + n_A \frac{\partial F_A}{\partial T} \delta T + n_A \frac{\partial F_A}{\partial V_A} \delta V_A + F_B \delta n_B + n_B \frac{\partial F_B}{\partial T} \delta T + n_B \frac{\partial F_B}{\partial V_B} \delta V_B \quad (1.12)$$

これに、( $T = \text{const}$  から)  $\delta T = 0$  を代入することにより

$$\delta F = F_A \delta n_A + n_A \frac{\partial F_A}{\partial V_A} \delta V_A + F_B \delta n_B + n_B \frac{\partial F_B}{\partial V_B} \delta V_B$$

$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P$ <sup>\*1</sup>によれば、

$$\delta F = F_A \delta n_A - n_A P_A \delta V_A + F_B \delta n_B - n_B P_B \delta V_B \quad (1.13)$$

「系全体の体積、分子量は変化しない」ので、

$$\begin{cases} n_A + n_B = \text{const} \\ n_A V_A + n_B V_B = \text{const} \end{cases}$$

ここからただちに、

$$\begin{cases} \delta n_A + \delta n_B = 0 \\ V_A \delta n_A + n_A \delta V_A + V_B \delta n_B + n_B \delta V_B = 0 \end{cases} \quad (1.14)$$

これらを (1.13) 式に代入して、

$$\delta F = (F_A + P_A V_A - F_B - P_B V_B) \delta n_A + n_A (P_B - P_A) \delta V_A$$

この両辺が 0 となるには各項が 0 になることが必要なので

$$\begin{cases} P_A = P_B \\ F_A + P_A V_A = F_B + P_B V_B \Leftrightarrow G_A = G_B \end{cases} \quad (1.15)$$

(当然のことながら、 $G_A, G_B$  は水蒸気、水の 1 モルあたりのギブスの自由エネルギーである)

---

<sup>\*1</sup>  $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$  とは変数  $T$  を固定して、 $F$  を  $V$  により偏微分することを意味する。

「等温・定圧」条件下での平衡条件 ……  $G$ :極小  
系全体のギブスの自由エネルギー  $G$  は

$$G = n_A G_A(T, P) + n_B G_B(T, P) \quad (1.16)$$

$\delta T = 0, \delta P = 0$  により、

$$\delta G = G_A \delta n_A + G_B \delta n_B \quad (1.17)$$

$\delta n_A + \delta n_B = 0$  により、

$$\delta G = (G_A - G_B) \delta n_A$$

$\delta G = 0$  のためには

$$G_A = G_B \quad (1.18)$$

以上の議論から (i) 等温定積変化、(ii) 等温定圧変化では各相の間でモル数を伴う平衡条件を考える時はいつも「1 モルあたりのギブスの自由エネルギー (化学ポテンシャル)」が等しいといえる。

## 1.5 多成分系での化学ポテンシャル

$G(T, P)$  の独立変数  $T$  と  $P$  はどちらも示強変数であるのに対して、 $G$  自身は示量変数であるから  $G$  はモル数に依存する。

前節の最後に定めた化学ポテンシャルを  $\mu$  を書くことにすると、(各成分 (分子) のモル数を  $n_1, n_2, \dots$  とする)

$$G(T, P, n_1, n_2, \dots) = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2 + \dots = \sum_i n_i \mu_i \quad (1.19)$$

$G$  を各分子のモル数  $n_i$  で偏微分すると

$$\left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T} = \mu_i$$

となり、 $G$  の全微分は

$$\begin{aligned} dG &= \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n} dP + \sum_i \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T} dn_i \\ &= -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \end{aligned} \quad (1.20)$$

また  $G = n\mu$  から  $G$  の全微分は

$$dG = \sum_i n_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.21)$$

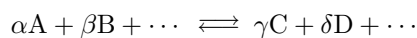
と表すこともできる。(1.20) 式と (1.21) 式から

$$VdP - SdT - \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (1.22)$$

これをギブス・デュラムの式という。

## 1.6 化学平衡

一般に (A,B,C,D,...:反応物、  $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \dots$ :化学量論係数、 として)



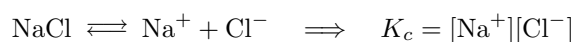
という化学反応式で表される反応が平衡状態に達しているとき、

$$K_c = \frac{[C]^\gamma [D]^\delta \dots}{[A]^\alpha [B]^\beta \dots} \quad (1.23)$$

が成立する。 $K_c$ (濃度平衡定数) の値は各反応に固有の値で温度のみに依存する。この関係を質量作用の法則と呼び、平衡状態における各物質の濃度の関係を表す。

ただし、(1.23) 式には溶液中の反応で反応に寄与する溶媒や固体物質 (の濃度) は含めない。

例としてアンモニウムイオンの生成反応、塩化ナトリウムの解離反応について示す。



気体の場合には濃度よりも圧力の方が測定しやすいことから各成分気体の分圧を用いて平衡定数が表される。

例えば、アンモニアの生成反応では  $\text{N}_2, \text{H}_2, \text{NH}_3$  が理想気体とみなせるとき  $PV = nRT$  により、

$$\frac{n}{V} = \frac{P}{RT} \quad (1.24)$$

(1.24) 式に濃度  $c = \frac{n}{V}$  を代入することで、

$$\begin{aligned} K_c &= \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} \\ &= (RT)^2 \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3} \end{aligned} \quad (1.25)$$

$$\therefore K_c \frac{1}{(RT)^2} = K_P = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3} \quad (1.26)$$

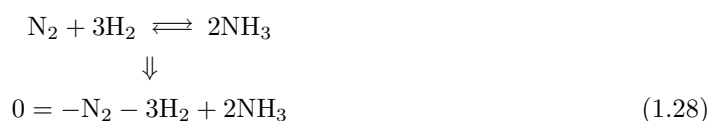
と圧平衡定数  $K_P$  を定義する。

また、平衡状態にある化学反応は化学量論係数  $\nu_i$  と反応物  $R_i$  とで

$$0 = \sum_i \nu_i R_i \quad (1.27)$$

と表される。 $\nu_i$  は反応物に対して負、生成物に対して正となる。

例として同じくアンモニアの生成反応について記すと、



ここで、化学反応に伴う各成分の物質量的変化がその化学量論係数に比例することを用いると、各成分の物質量的変化  $dn_i$  [mol] について

$$\frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} = \dots = d\xi \quad (1.29)$$

( $\xi$  は反応進行度と呼ばれる量で、単位は [mol]、反応開始時  $\xi = 0$  である)

等温・定圧条件下で反応進行度が  $d\xi$  だけ変化したときの系のギブスの自由エネルギー変化は (1.29) 式から  $dn_i = \nu_i d\xi$  なので、(1.22) 式より、

$$\begin{aligned} (dG)_{P,T} &= \sum \mu_i dn_i = \sum \nu_i \mu_i d\xi \\ \therefore \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P,T} &= \sum \nu_i \mu_i \end{aligned} \quad (1.30)$$

反応系が平衡状態にあるとき、 $\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right) = 0$  なので、

$$\sum \nu_i \mu_i = 0 \dots (\text{平衡条件}) \quad (1.31)$$

これを前述のアンモニアの生成反応に当てはめると、

$$\sum \nu_i \mu_i = 0 \implies -\mu_{\text{N}_2} - 3\mu_{\text{H}_2} + 2\mu_{\text{NH}_3} = 0 \quad (1.32)$$

各成分の化学ポテンシャルは標準状態として  $1[\text{atm}]$  を選ぶと、\*2

$$\begin{aligned} G &= G^\ominus + nRT \ln \frac{P}{P^\ominus} \\ &\Downarrow \\ \mu &= \mu^\ominus + RT \ln \frac{P}{P^\ominus} \end{aligned} \quad (1.33)$$

$P^\ominus = 1[\text{atm}]$  であるので、

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln P \quad (1.34)$$

理想気体では成分  $i$  の気体の化学ポテンシャルは

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln P_i \quad (1.35)$$

これを (1.32) 式に代入して

$$\begin{aligned} -\mu_{\text{N}_2}^\ominus - RT \ln P_{\text{N}_2} - 3\mu_{\text{H}_2}^\ominus - 3RT \ln P_{\text{H}_2} + 2\mu_{\text{NH}_3}^\ominus + 2RT \ln P_{\text{NH}_3} &= 0 \\ \underbrace{-\mu_{\text{N}_2}^\ominus - 3\mu_{\text{H}_2}^\ominus + 2\mu_{\text{NH}_3}^\ominus}_{=\Delta G^\ominus} + RT \ln \underbrace{\frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3}}_{=K_P} &= 0 \end{aligned} \quad (1.36)$$

$$\therefore \Delta G^\ominus = -RT \ln K_P \quad (1.37)$$

ただし、 $\Delta G^\ominus$  とは標準ギブスエネルギー変化を表す。

---

\*2 物理量  $A^\ominus$  とは標準状態における  $A$  の値のことである。

## 1.7 平衡移動の法則

ルシャトリエの原理 平衡状態にある系の状態変数の一つ<sup>\*3</sup> に変化を与えるとその変化による影響がより小さくなる方向に平衡が移動する。

## 1.8 気相化学平衡



のような平衡反応を考える。(ただし、A, B, AB は気体であるものとする) 平衡状態で分離している割合を解離度  $\alpha$  とする。

例えば、4 酸化 2 窒素の解離反応で考えると、

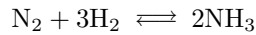
	$N_2O_4 (g)$	$\rightleftharpoons$	$2NO_2 (g)$	total
最初のモル数	$n$		0	$n$
平衡時のモル数	$n(1 - \alpha)$		$2n\alpha$	$n(1 + \alpha)$
モル分率	$\frac{1-\alpha}{1+\alpha}$		$\frac{2\alpha}{1+\alpha}$	
分圧	$\frac{1-\alpha}{1+\alpha}P$		$\frac{2\alpha}{1+\alpha}P$	$P$ :全圧

であるが故に、圧平衡定数は

$$K_P = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1+\alpha}P\right)^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha}P} = \frac{4\alpha^2 P}{1 - \alpha^2} \quad (1.39)$$

## 1.9 化学反応が進む方向

再び、アンモニアの生成反応を例にとって考える。



に対して、それぞれの成分のモル数を  $n_{N_2}, n_{H_2}, n_{NH_3}$  として、自由エネルギーを求めると

$$G = \mu_{N_2}n_{N_2} + \mu_{H_2}n_{H_2} + \mu_{NH_3}n_{NH_3} \quad (1.40)$$

等温・定圧で  $dG$  だけ、 $G$  が変化すると、

$$GdG = \mu_{N_2}(n_{N_2} + dn_{N_2}) + \mu_{H_2}(n_{H_2} + dn_{H_2}) + \mu_{NH_3}(n_{NH_3} + dn_{NH_3})$$

(1.40) 式との差をとると

$$dG = \mu_{N_2}dn_{N_2} + \mu_{H_2}dn_{H_2} + \mu_{NH_3}dn_{NH_3} \quad (1.41)$$

反応が右辺に進むものとして、(1.29) 式を (1.41) に代入すると

$$\frac{dG}{d\xi} = \Delta G_r = -\mu_{N_2} - 3\mu_{H_2} + 2\mu_{NH_3} \quad (1.42)$$

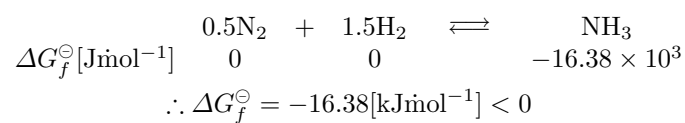
<sup>\*3</sup> 状態変数が 2 つ以上変化すると方向はわからなくなってしまうので注意すること

ただし、 $\Delta G_r$  とは反応が一回進む時のギブスエネルギー変化を示しており、反応のギブスエネルギーと定義できる。これについて次のことが言える。

$$\begin{cases} \Delta G_r = 0 & \Rightarrow \text{平衡状態} \\ \Delta G_r < 0 & \Rightarrow \text{反応は右辺に進む} \\ \Delta G_r > 0 & \Rightarrow \text{反応は左辺に進む} \end{cases}$$

標準生成ギブスエネルギー :  $\Delta G_f^\ominus$  標準状態 (298.15[K], 1[atm]) にある化合物 1[mol] が標準状態にある成分元素の単体から生成するときのギブスエネルギー変化と定義する。

ゆえに、前述の標準状態における反応のギブスエネルギーは標準生成ギブスエネルギーと等価であると言える。



したがって反応は標準状態で自発的に進む。また、(1.37) 式から、

$$K_P = \exp \left( -\frac{\Delta G_f^\ominus}{RT} \right) \quad (1.43)$$

であるのでこの場合の圧平衡定数は

$$K_P = 821 [\text{atm}^{-2}]$$

と分かる。<sup>\*4</sup>

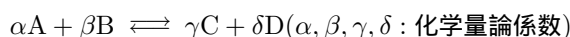
---

<sup>\*4</sup> これに関しては注意が必要である。一般に化学反応というのは外界から何らかの刺激がないと始まらない。(ただし、一度反応が始まると自発的に反応は進むが) 熱力学では反応が進む可能性があるかどうかはわかるにすぎない。実際にどの程度の速さで平衡状態に至るかは反応速度論を用いて決定する。



## 2 反応速度論

反応速度論は化学反応において、各成分の量の時間軸への解析を行う理論である。簡単に言うと、各成分の量がどのように時間変化していくかを調べるための理論だと言える。先に反応速度を定義しておく。例として、次のような化学 (平衡) 反応で考える。



次の二つの速度  $v_S, v_P$  は明らかに等しい。

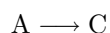
$$\begin{aligned} 1. \text{ 反応物の消滅速度 } v_S &= -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} \\ 2. \text{ 生成物の生成速度 } v_P &= \frac{1}{\gamma} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{\delta} \frac{d[D]}{dt} \end{aligned}$$

よって、これにより、反応速度  $v$  を定める。

$$v = v_S = v_P \quad (2.1)$$

### 2.1 1 次反応

化学反応の中でも最も簡単な場合を考える。これは次のような反応として書ける。



このとき反応速度  $v$  は (反応) 速度定数  $k$  を用いて

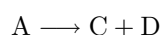
$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = k[A] \quad (2.2)$$

と与えられる。<sup>\*5</sup>  $k$  は各反応に固有の定数で、(1 次反応に限っていえば) 単位は時間の逆数で与えられる。(2.2) 式は変数  $[A]$  に関する一階の常微分方程式なので、簡単に解が求められる。

$$\int \frac{d[A]}{[A]} = -k \int dt \implies \ln [A] = -kt + C \quad (C : \text{任意定数}) \quad (2.3)$$

こうして、濃度  $[A]$  と、時間  $t$  の関係がわかる。

反応に影響を与える物質が 1 つだけで反応速度が反応物質の濃度に比例する場合は「反応速度  $v$  が反応物  $A$  の濃度に関して 1 次である」と言い、このような反応を 1 次反応と呼ぶ。また、



のような反応も 1 次反応である。

初期条件 ( $t = 0$  で  $[A] = [A]_0$ ) を与えることにより、任意定数  $C$  の値を決定できる。この  $[A]_0$  を用いると、 $[A]$  は次のように書ける。

$$[A] = [A]_0 e^{-kt} \quad (2.4)$$

また、半減期  $t_{1/2}$  を  $[A]$  が初濃度  $[A]_0$  の半分になるまでの時間、と定義する。1 次反応では

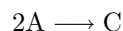
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \simeq \frac{0.693}{k} \quad (2.5)$$

となり、半減期  $t_{1/2}$  は初濃度に依存しない定数となる。

<sup>\*5</sup> 後の節で詳しく述べるが、これが成り立つのは反応が素反応である場合に限られる。

## 2.2 2次反応

この節では、2つの分子が衝突し、1つの分子が形成される反応についてその反応速度を考える。  
まず初めに、



のような反応を考える。この反応の速度式は

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad (2.6)$$

と与えられる。

反応速度に影響を与える物質が2つと考えられるとき、反応速度が反応物質の濃度の2乗に比例するような反応を2次反応という。<sup>\*6</sup>

前節と同様にこの微分方程式を解くことでAの濃度変化に関する次の式が得られる。

$$\frac{1}{[A]} = kt + C \quad (C: \text{任意定数}) \quad (2.7)$$

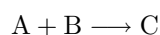
初期条件 ( $t = 0$  で  $[A] = [A]_0$ ) を設定することにより、 $C = \frac{1}{[A]}$  が決まる。

半減期  $t_{1/2}$  については

$$[A] = \frac{1}{2}[A]_0 \implies t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \quad (2.8)$$

これにより、(1次反応と比べて)2時反応の場合には半減期が初濃度に依存することがわかった。

次に以下のような少し複雑な反応を考える。<sup>\*7</sup>



この反応の速度式は

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A][B] \quad (2.9)$$

ある時刻において反応に関与しているAの濃度とBの濃度が等しいときには、 $[A] = [B]$  により、(A,Bそれぞれに対して) (2.6) 式から (2.8) 式と同様の議論が成立する。

そうでない場合には初期条件 ( $t = 0$  で  $[A] = [A]_0, [B] = [B]_0$ ) を設定し、反応物 (A,B) の減少量が等しいことを用いて濃度と時間の関係を求める。まず変数  $x$  を

$$x = [A]_0 - [A] = [B]_0 - [B] = A \text{ あるいは } B \text{ の減少量}$$

と定義する。これを (2.9) 式に代入することで

$$\frac{dx}{dt} = k([A]_0 - x)([B]_0 - x) \quad (2.10)$$

<sup>\*6</sup> 繰り返しになるが、これが成り立つのは考えている化学反応が素反応である場合に限られる。また、 $k$  について言えば、前節 (1次反応) のときとは明らかに単位が違うので注意する。

<sup>\*7</sup> 再三にわたって注意するが、この反応は素反応であるものとする。

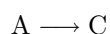
これを解くことで、 $t, [A], [B]$  の関係式を得る。

$$kt = \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[B]_0[A]}{[A]_0[B]} \quad (2.11)$$

また、半減期  $t_{1/2}$ <sup>\*8</sup> は  $[A] = \frac{1}{2}[A]_0$  と  $[A]_0 - [A] = [B]_0 - [B]$  により、

$$t_{1/2} = \frac{1}{k([A]_0 - [B]_0)} \ln \frac{[B]_0}{2[B]_0 - [A]_0} \quad (2.12)$$

## 2.3 0 次反応



のような反応で、速度式が

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k \quad (2.13)$$

のように表されて反応速度が反応物質の濃度に依存せず、常に一定の速度で進む反応を 0 次反応と呼ぶ。

このように書ける反応の例としては、飽和混濁液中での反応や固体表面上での反応などが挙げられる。

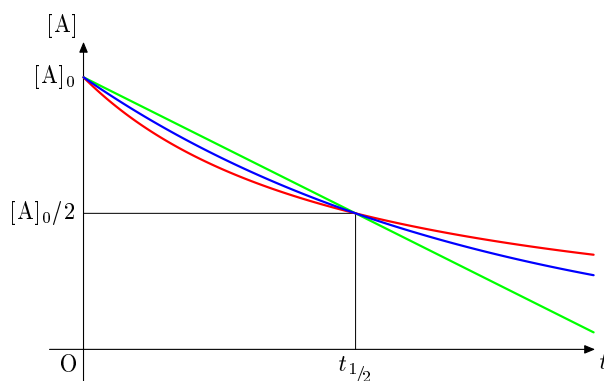
初期条件 ( $t = 0$  で  $[A] = [A]_0$ ) を設定することにより、

$$[A] = [A]_0 - kt \quad (2.14)$$

半減期  $t_{1/2}$  は

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k} \quad (2.15)$$

なお、右に 1 次反応、2 次反応、0 次反応について、初濃度  $[A]_0$ 、及びに半減期  $t_{1/2}$  が一致する場合の反応物の濃度の時間変化のグラフを示しておく。



## 2.4 反応次数



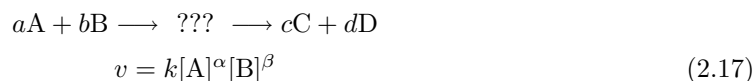
という化学反応を考える。この反応は (素反応であるなら、すなわち中間体を経る反応や多段階反応でないなら)  $a$  個の化学種 A と  $b$  個の化学種 B が衝突することで起きる。それゆえ反応速度式は

$$v = k[A]^a[B]^b \quad (2.16)$$

<sup>\*8</sup> ここで考えている半減期は明らかに A のものであるが、B についても別の式で半減期が存在することに注意する。実際に B についての半減期  $t'_{1/2}$  を導いてみるとよい。

と表せる。このとき、この反応は A に関して  $a$  次、B に関して  $b$  次、という。また  $a, b$  を反応次数と呼び、これらの総和を全次数と呼ぶ。<sup>\*9</sup>

中間体を経る反応や多段階反応の場合には上記のような簡単な関係式は成立しなくなる。

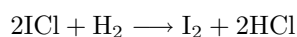


$\alpha, \beta$  は化学量論係数  $a, b$  と一致するとは限らず<sup>\*10</sup>、反応機構によって決まる数であり、実験的に求める必要がある。

## 2.5 素反応と複合反応

化学反応の中でも、それ以上反応機構を分割できない素反応とそうではない (複数の素反応から記述できる) 複合反応が存在する。

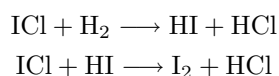
例えば、塩化ヨウ素と水素が反応してヨウ素と塩化水素が生成する反応を考える。



この反応が素反応であるとする、速度式は

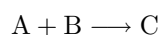
$$v = k[\text{ICl}]^2[\text{H}_2] \quad (2.18)$$

となるはずである。しかし実際に実験を行ってみるとこのようにはならない。 ( $v = k[\text{ICl}][\text{H}_2]$  となる) それはこの反応が次の二つの素反応からなる複合反応であるからである。



このように化学量論式とその速度式との間に対応がなければ、必ず複合反応であると言える。<sup>\*11</sup>

## 2.6 1 次反応とみなせる反応 (擬 1 次反応)



のような反応の速度式が (2.9) 式で与えられることは 2.2 節で説明した。しかし、このような反応でも実験的に反応次数を求めると (速度式が) 1 次反応に従う場合がある。

反応物質 B が A に対して (または A が B に対して) 大過剰に存在するときには、反応進行中の B の濃度は一定とみなせる (と考えられる。)。このとき、(2.9) 式は

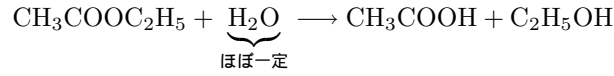
$$v = k[A][B] \simeq k[A][B]_0 = k'[A] \quad (2.19)$$

<sup>\*9</sup> この場合は、全次数は  $a + b$  次である。

<sup>\*10</sup> 偶然一致してしまうような場合も存在する。それために、次節 <sup>\*11</sup> で述べるような問題が発生する。

<sup>\*11</sup> この逆、すなわち「対応があれば、必ず素反応である」ことは一般には成立しない。それゆえ、どの化学反応が素反応であるかを知ることは非常に難しい問題となっている。

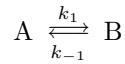
ただし (2.19) 式で  $[B]_0$  は定数であるので  $k' = k[B]_0$  とおいた。例えば、酢酸エチルの加水分解反応は水中で行くと水が大過剰に存在するため 1 次反応とみなせる。



このような反応を擬 1 次反応といって、反応速度定数  $k'$  を擬 1 次反応速度定数あるいは、見かけ上の 1 次反応速度定数という。<sup>\*12</sup>

## 2.7 平衡反応 (可逆 1 次反応)

次のような平衡反応を考える。



ここで成り立っている条件は、初期条件を  $t = 0$  で  $[A] = [A]_0, [B] = 0$  と設定すると、

$$\begin{cases} \frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_{-1}[B] \\ [A] + [B] = [A]_0 \end{cases} \implies \frac{d[A]}{dt} = -(k_1 + k_{-1})[A] + k_{-1}[A]_0 \quad (2.20)$$

これを解くと、

$$[A] = \frac{k_1 e^{-(k_1 + k_{-1})t} + k_{-1}}{k_1 + k_{-1}} [A]_0 \quad (2.21)$$

また、 $[A] + [B] = [A]_0$  から、

$$[B] = \frac{k_1 [A]_0}{k_1 + k_{-1}} (1 - e^{-(k_1 + k_{-1})t}) \quad (2.22)$$

平衡状態とは  $t \rightarrow \infty$  の極限を取る操作と同義であるから、このとき

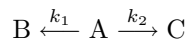
$$[A] \rightarrow \frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}} [A]_0, \quad [B] \rightarrow \frac{k_1}{k_1 + k_{-1}} [B]_0 \quad (2.23)$$

熱力学的に見た濃度平衡定数  $K_c$  もここから、導くことができる。

$$K_c = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{[B]}{[A]} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (2.24)$$

## 2.8 並行反応

次のような反応を考える。



それぞれの速度式は

$$\frac{d[A]}{dt} = -(k_1 + k_2)[A] \quad (2.25)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] \quad (2.26)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[A] \quad (2.27)$$

<sup>\*12</sup> なお、この節での結果については 2.2 節のそれぞれの式で  $[A]_0 \ll [B]_0, [B]_0 \simeq [B]$  とすれば、同様の結果が得られる。

初期条件 ( $t = 0$  で  $[A] = [A]_0$ ) を設定することで、

$$[A] = [A]_0 e^{-(k_1+k_2)t} \quad (2.28)$$

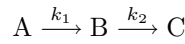
また  $[B]$ ,  $[C]$  については ( $t = 0$  で  $[B] = 0$ ,  $[C] = 0$  とすると)

$$[B] = \frac{k_1[A]_0}{k_1 + k_2} e^{-(k_1+k_2)t} \quad (2.29)$$

$$[C] = \frac{k_2[A]_0}{k_1 + k_2} e^{-(k_1+k_2)t} \quad (2.30)$$

## 2.9 逐次反応 (連続反応)

A が連続的に変化していく次のような反応を考える。



それぞれの反応速度式は

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \quad (2.31)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \quad (2.32)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] \quad (2.33)$$

初期条件を  $t = 0$  で  $[A] = [A]_0$ ,  $[B] = 0$ ,  $[C] = 0$  と設定して

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t} \quad (2.34)$$

これを (2.32) 式に代入して

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A]_0 e^{-k_1 t} - k_2[B] \quad (2.35)$$

これは  $\frac{dx}{dt} + P(t)x = Q(t)$  という形の一階線形微分方程式である。この一般解は

$$x = e^{-\int P(t)dt} \left\{ \int Q(t) e^{\int P(t)dt} dt + C \right\} \quad (C : \text{任意定数}) \quad (2.36)$$

これに、 $x = [B]$ ,  $P(t) = k_2$ ,  $Q(t) = k_1[A]_0 e^{-k_1 t}$  を代入することで、 $[B]$  と  $t$  の関係式を得る。<sup>\*13</sup>

$$\begin{aligned} [B] &= e^{-k_2 t} \left\{ \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} e^{(k_2 - k_1)t} + C' \right\} \quad (C' : \text{任意定数}) \\ &= \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \end{aligned} \quad (2.37)$$

最後に  $[A] + [B] + [C] = [A]_0$  により、

$$[C] = [A]_0 \left( 1 - \frac{k_1}{k_1 - k_2} e^{-k_2 t} + \frac{k_2}{k_1 - k_2} e^{-k_1 t} \right) \quad (2.38)$$

<sup>\*13</sup> 正確には、 $k_1 \neq k_2$  と  $k_1 = k_2$  とで場合わけが必要である。 $k_1 = k_2$  の場合は自分でやってみるとよい。

## 2.10 律速段階 (律速反応)

2.9 節での特別な場合を考える。ここでは  $k_1 \ll k_2$  すなわち、 $B \rightarrow C$  の反応が  $A \rightarrow B$  に比べて非常に速いということを条件とする。

(2.38) において、 $k_1 \ll k_2$  とすると

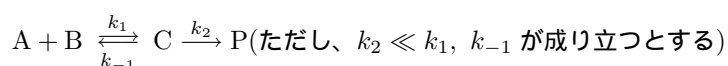
$$[C] \simeq [A]_0 (1 - e^{-k_1 t}) = [A]_0 - [A] \quad (2.39)$$

$$\therefore [A] + [C] \simeq [A]_0 \quad (2.40)$$

つまり、見かけ上  $A \rightarrow C$  という反応と同じになる。このような場合、全反応と速度式は素反応のうち最も遅い反応によって決まる。このとき、最も遅い素反応を律速段階、あるいは 律速反応という。

## 2.11 前駆平衡

次のような系の化学反応を考える。<sup>\*14</sup>



これは中間体  $C$  の生成速度とそれが原系 ( $A+B$ ) に戻る速度が  $P$  の生成速度に比べてずっと速い反応である。ゆえに反応の途中で中間体  $C$  の濃度は常に一定とみなせる。(これを定常状態近似という) したがって、

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1[A][B] - k_{-1}[C] - k_2[C] \simeq 0$$

が成立する。この近似によって、

$$[C] \simeq \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [A][B] \quad (2.41)$$

$P$  の速度式は

$$\frac{d[P]}{dt} \simeq k_2[C] = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [A][B] \quad (2.42)$$

さらに (荒い) 近似をすると  $k_2 \ll k_{-1}$  により、

$$[C] \simeq \frac{k_1}{k_{-1}} [A][B] \implies \frac{d[P]}{dt} \simeq \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A][B] \quad (2.43)$$

## 2.12 反応速度の温度依存性

一般に化学反応の速度は温度が高くなるに従って大きくなる。(多くの反応では反応系の温度が、10 [K] 高くなると速度は 2 倍になる)

アレニウスは反応速度定数  $k$  と温度  $T$  の変化との間には

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (2.44)$$

---

<sup>\*14</sup> 次章、酵素反応でこの形の反応が多く出てくる。

があることを実験的に示した。ただし (2.44) 式において  $E_a$  は活性化エネルギーである。これを積分することでアレニウスの式と呼ばれる次式を得る。

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.45)$$

$A$  は頻度因子 (反応が起きる頻度を表す定数) である。

このアレニウスの式を分子論的に解釈してみる。化学反応が起きるためには

1. 分子が衝突する。
2. 衝突時に化学反応が起きるために必要な活性化エネルギー以上の運動エネルギーを持っている。

という 2 つの条件が必要になる。

1. については  $A$  と  $B$  という分子が衝突して反応するので、

$$\text{衝突頻度} \propto [A][B] \quad (2.46)$$

2. については分子が活性化エネルギー  $E_a$  以上の運動エネルギーを持つ確率  $f$  が

$$f = \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{ボルツマン分布による}) \quad (2.47)$$

総衝突回数を  $Z = z[A][B]$  とする。また、反応が起きるための正しい向きで衝突する確率を  $P$  とすると、反応が起こる頻度とは反応速度と等価になる。

$$zP \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) [A][B] = k[A][B] \quad (2.48)$$

$zP = A$  とおくと、(2.45) 式、つまりアレニウスの式が得られる。また、アレニウスの式を変形すると

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A \quad (2.49)$$

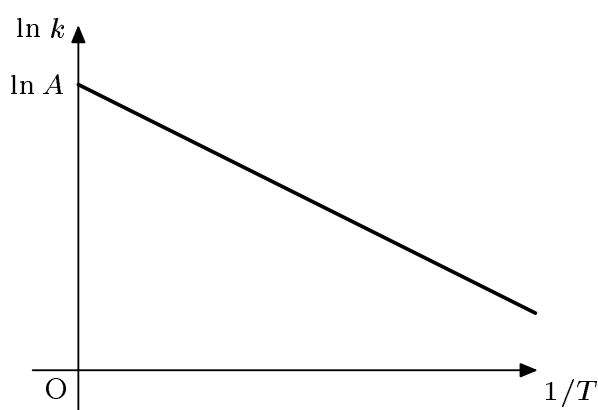


図 1 アレニウスプロット

を得る。これを  $\ln k$  を縦軸に  $1/T$  を横軸

にとってプロットしたグラフはアレニウスプロットと呼ばれる。(図 1) このグラフの傾きは  $-E_a/R$  である。



### 3 酵素反応速度論

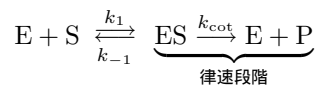
酵素反応は一種の触媒反応である。触媒である酵素タンパク質と反応物質（酵素反応においては基質という）が酵素基質複合体を形成し、これにより基質から生成物が作られる。酵素反応は触媒反応であるので、反応の前後で酵素自身は変化しない。

**変性と至適温度** 触媒である酵素がたんぱく質であるので、反応に最適な、および温度が存在する。があまりに大きかったり（または、小さかったり）、温度があまりに高かったりするとタンパク質が変性する。また、温度に関して言えば（逆に）あまりに低いと反応は不活性になる。つまり、酵素反応では酵素が変性しない程度の温度で反応速度が最大となる。この温度のことを至適温度という。至適温度はそれぞれの生物、反応で違う。例えば、深海には温度が 100 以上の至適温度を持つ極限環境微生物もいる。

**初速度** 生成物濃度の時間変化は時々刻々と変化する。酵素反応では生成物濃度の初速度を求めて、これを反応速度と定義して解析を行う。<sup>\*15</sup>

#### 3.1 一般の酵素反応

酵素反応を模式化すると次のようになる。



たいていの場合、 $k_{cot} \ll k_1, k_{-1}$  が成り立つので定常状態近似を仮定することができる。

この酵素反応の速度式（の定常状態近似）は

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - (k_{-1} + k_{cot})[ES] = 0 \quad (3.1)$$

酵素の初濃度を  $[E]_0$  とすると、 $[E]_0 = [E] + [ES]$  が成立する。これにより、 $[E]$  を (3.1) 式から消去して、

$$[ES] = \frac{k_1[E]_0[S]}{k_{-1} + k_{cot} + k_1[S]} \quad (3.2)$$

この反応の律速段階は前述の通り、 $ES \rightarrow E + P$  なので、

$$\begin{aligned} v = \frac{d[P]}{dt} &= k_{cot}[ES] \\ &= k_{cot} \frac{[E]_0[S]}{\frac{k_{-1} + k_{cot}}{k_1} + [S]} \end{aligned} \quad (3.3)$$

$[ES]$  が最大となるとき、（すなわち、 $[ES] = [E]_0$  となるとき）反応速度は最大となるので、

$$V_{\max} = k_{cot}[E]_0 \quad (3.4)$$

<sup>\*15</sup> この章では以後、反応速度、或いは速度とはこのように初速度を表すものとする。また今後、基質 (substrate) を  $S$ 、酵素 (enzyme) を  $E$ 、生成物 (product) を  $P$  と表す。

ミカエリス定数を  $K_m = (k_{-1} + k_{\text{cot}})/k_1$  と定義すると、

$$v = \frac{V_{\text{max}}[S]}{K_m + [S]} \quad (3.5)$$

これをミカエリス・メンテンの式と呼ぶ。

$v$  が最大速度  $V_{\text{max}}$  の半分の速度となるとき基質濃度は (3.5) 式から、

$$[S] = K_m \quad (3.6)$$

つまり、ミカエリス定数とは  $v$  が最大速度の半分の速度となるとき基質濃度のことであるとも言える。また基質濃度がミカエリス定数に比べて遥かに大きいとき、 $[S] \gg K_m$  が成立する。<sup>\*16</sup> このとき、

$$v \simeq V_{\text{max}}$$

となって、見かけ上反応速度は  $[S]$  に依存しなくなって 0 次反応に見える。

また、別のアプローチとして、(律速段階を用いるのではなく)  $E + S \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} ES$  という平衡反応が成立していることを使う方法もある。これにより与えられる条件は

$$k_1[E][S] = k_{-1}[ES] \quad (3.7)$$

変形すると

$$\frac{[E][S]}{[ES]} = \frac{k_{-1}}{k_1} = K_s (k_s: \text{基質定数と呼ばれる。}) \quad (3.8)$$

基質定数とは酵素基質複合体の解離定数を表す式である。 $[E]_0 = [E] + [ES]$  を使って、 $[E]$  を消去すると

$$[ES] = \frac{[E]_0[S]}{K_s + [S]} \quad (3.9)$$

$[P]$  の速度式は

$$\begin{aligned} v = \frac{d[P]}{dt} &= k_{\text{cot}}[ES] = k_{\text{cot}} \frac{[E]_0[S]}{K_s + [S]} \\ &= \frac{V_{\text{max}}[S]}{K_s + [S]} \end{aligned} \quad (3.10)$$

この方法では平衡状態の成立を仮定している点に注意する。

ここで、 $k_{\text{cot}} \ll k_1, k_{-1}$  かつ、 $E + S \rightleftharpoons ES$  という平衡が成り立っているときを考える。

$$K_s = K_m$$

となって、ミカエリス定数は基質定数 (解離定数) と等しくなる。<sup>\*17</sup>

<sup>\*16</sup> これは酵素が基質で飽和している (ほとんどの酵素が基質と結合している) 状態を表す。

<sup>\*17</sup> このプリントでは以後、律速段階とミカエリス定数を用いた議論を中心に行うことにする。

### 3.2 酵素反応における速度論量の求め方

ミカエリス・メンテンの式において実験から求めなければならない量はミカエリス定数  $K_m$  と最大速度  $V_{\max}$  である。これを速度  $v$  と基質濃度  $[S]$  をプロットする図 2 のようなグラフから求めることは難しいので、(3.5) 式を求めやすい形に変形することを考える。

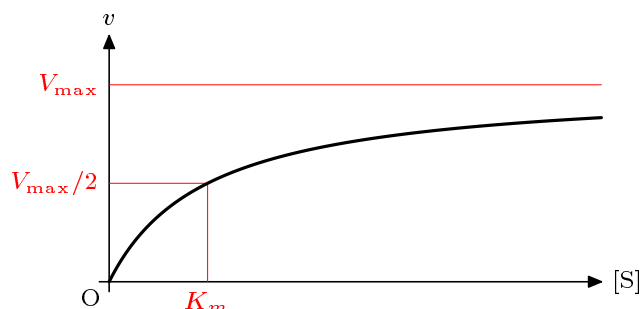


図 2  $v = \frac{V_{\max}[S]}{K_m + [S]}$  のグラフ

Lineweaver-Burk プロット (3.5) 式を (3.11) 式のように変形する。

$$\frac{1}{v} = \frac{K_m}{V_{\max}} \cdot \frac{1}{[S]} + \frac{1}{V_{\max}} \quad (3.11)$$

(3.11) 式に関して、横軸を  $1/[S]$  ととって、縦軸を  $1/v$  ととってプロットする。(図 3 参照) このプロットの方法を Lineweaver-Burk プロットという。

この新しい作図法により、 $K_m$  と  $V_{\max}$  の値が分かりやすい形でグラフ上で表されるようになったが、問題点もある。その問題とはこの方法において基質濃度が低いところでデータを集めた際に求められる  $K_m$  と  $V_{\max}$  の値の誤差が大きくなることである。

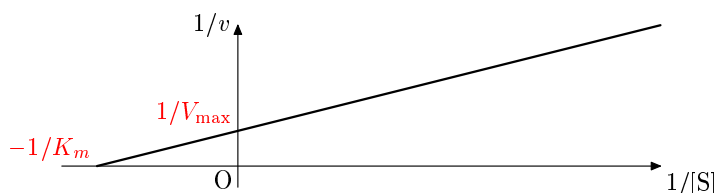


図 3  $\frac{1}{v} = \frac{K_m}{V_{\max}} \cdot \frac{1}{[S]} + \frac{1}{V_{\max}}$  のグラフ

Eadie-Hofstee プロット (3.11) 式を (3.12) 式のように変形する。

$$v = -K_m \cdot \frac{v}{[S]} + V_{\max} \quad (3.12)$$

横軸に  $v/[S]$ 、縦軸に  $v$  をとってプロットする。(図 4 参照) このプロットの方法を Eadie-Hofstee プロットと呼ぶ。

この方法にも問題点が存在する。 $v$  を含む 2 変数を軸にとりてプロットするので、反応速度  $v$  の誤差に非常に敏感になるというのがその問題点で  $v$  の誤差が大きいと思われる実験においてはこの方法を用いることはできない。

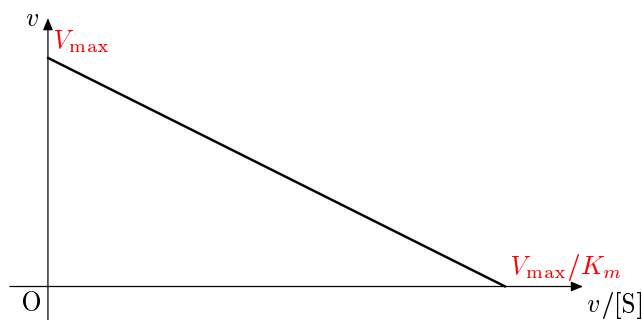


図 4  $v = -K_m \cdot \frac{v}{[S]} + V_{\max}$  のグラフ

Hanes-Woolf プロット Eadie-Hofstee プロットと同様に (3.11) 式を変形する。

$$\frac{[S]}{v} = \frac{1}{V_{\max}} \cdot [S] + \frac{K_m}{V_{\max}} \quad (3.13)$$

ここで、横軸に  $[S]$ 、縦軸に  $[S]/v$  をとってプロットする。(図 5 参照) このプロットの方法を Hanes-Woolf プロットという。

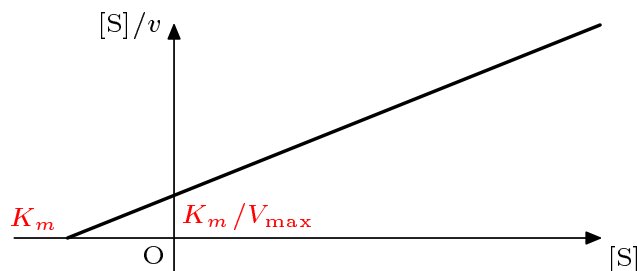


図 5  $\frac{[S]}{v} = \frac{1}{V_{\max}} \cdot [S] + \frac{K_m}{V_{\max}}$  のグラフ

この方法でも  $[S]$  を 2 回用いていることから、 $[S]$  の大きい点での誤差が大きいと求められる定数の誤差も大きくなってしまふと考えられるが、一般に  $[S]$  が大きいとその誤差は小さくなるので、この方法が実用上最も有用であると考えられる。<sup>\*18</sup>

### 3.3 阻害剤とメカニズム

阻害剤 酵素の特定の部位に取り込まれて、即売活性を阻害する物質のことを阻害剤という。

ここでは酵素と可逆的に結合して反応を阻害するものを扱うことにする。

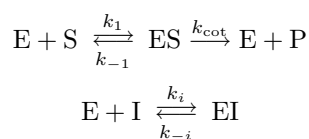
阻害の方法については次の 3 つが考えられる。

1. 阻害剤が E に取り込まれる。… 拮抗阻害 (競争阻害)
2. 阻害剤が ES に取り込まれる。… 不拮抗阻害 (不競争阻害)
3. 阻害剤が E と ES の両方に取り込まれる。… 非拮抗阻害 (非競争阻害)

次からの節でそれぞれの阻害剤がどのような働きをするかを詳しく解説する。<sup>\*19</sup>

### 3.4 拮抗阻害 (競争阻害)

拮抗阻害剤が存在する場合の化学反応式は



ここで成立する式は (定常状態近似から)

$$\begin{cases} \frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - (k_{-1} + k_{\text{cat}})[ES] = 0 \\ \frac{d[EI]}{dt} = k_i[E][I] - k_{-i}[EI] = 0 \\ [E]_0 = [E] + [ES] + [EI] \end{cases} \quad (3.14)$$

<sup>\*18</sup> 講義には関係ないが、コンピュータの発展とともにこれらの方法がそれぞれの定数を求めるために使われることはなくなったらしい。

<sup>\*19</sup> 以後、阻害剤 (inhibitor) を I と書くことにする。

ただし、E の初濃度を  $[\mathrm{E}]_0$  とした。ここで酵素と阻害剤の解離定数  $K_I$  を

$$\frac{[\mathrm{E}][\mathrm{I}]}{[\mathrm{EI}]} = \frac{k_{-i}}{k_i} = K_I \quad (3.15)$$

と定めると、(3.14) の 3 つの式から、

$$[\mathrm{ES}] = \frac{[\mathrm{E}]_0[\mathrm{S}]}{K_m \left(1 + \frac{[\mathrm{I}]}{K_I}\right) + [\mathrm{S}]} \quad (3.16)$$

全体の速度式は

$$\begin{aligned} v &= k_{\mathrm{cot}}[\mathrm{ES}] \\ &= \frac{V_{\max}[\mathrm{S}]}{K_m \left(1 + \frac{[\mathrm{I}]}{K_I}\right) + [\mathrm{S}]} \end{aligned} \quad (3.17)$$

見かけ上のミカエリス定数を

$K'_m = K_m(1 + [\mathrm{I}]/K_I)$  とおくと

$$v = \frac{V_{\max}[\mathrm{S}]}{K'_m + [\mathrm{S}]} \quad (3.18)$$

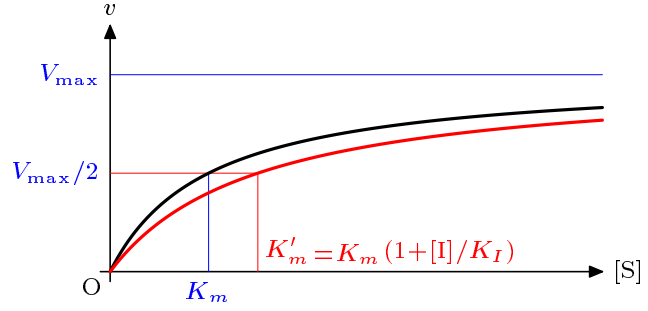


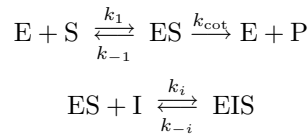
図 6

となり、式の形は (3.5) 式と一致する。

拮抗阻害剤によって (見かけ上) 変化するのは  $K_m(K'_m)$  のみであり、 $V_{\max}$  は変化しない。また、濃度  $[\mathrm{I}]$  が大きくなればそれに伴って  $K'_m$  も大きくなる。

### 3.5 不拮抗阻害

成立する化学反応式は



ここで成立する式は (定常状態近似から)

$$\begin{cases} \frac{d[\mathrm{ES}]}{dt} = k_1[\mathrm{E}][\mathrm{S}] - (k_{-1} + k_{\mathrm{cot}})[\mathrm{ES}] - k_i[\mathrm{ES}][\mathrm{I}] + k_{-i}[\mathrm{EIS}] = 0 \\ \frac{d[\mathrm{EIS}]}{dt} = k_i[\mathrm{ES}][\mathrm{I}] - k_{-i}[\mathrm{EIS}] = 0 \\ [\mathrm{E}]_0 = [\mathrm{E}] + [\mathrm{ES}] + [\mathrm{EIS}] \end{cases} \quad (3.19)$$

$\mathrm{ES} + \mathrm{I} \rightleftharpoons \mathrm{EIS}$  の解離定数を

$$K_I = \frac{[\mathrm{ES}][\mathrm{I}]}{[\mathrm{EIS}]} = \frac{k_{-i}}{k_i} \quad (3.20)$$

として、(3.19) の 3 つの式から、

$$[\mathrm{E}]_0 = \left(1 + \frac{K_m}{[\mathrm{S}]} + \frac{[\mathrm{I}]}{K_I}\right) [\mathrm{ES}] \quad (3.21)$$

よって、全体の速度式は

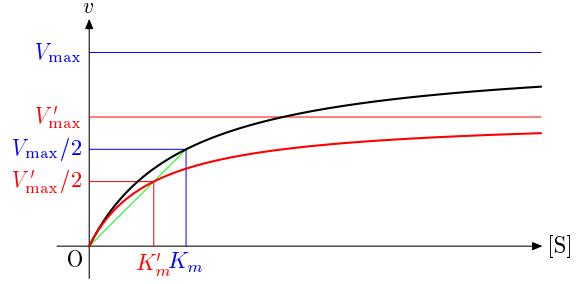
$$\begin{aligned}
 v &= k_{\text{cot}}[\text{ES}] \\
 &= \frac{V_{\text{max}}[\text{S}]}{K_m + \left(1 + \frac{[\text{I}]}{K_I}\right)[\text{S}]} \\
 &= \frac{V_{\text{max}} \left(1 + \frac{[\text{I}]}{K_I}\right)^{-1} [\text{S}]}{K_m \left(1 + \frac{[\text{I}]}{K_I}\right)^{-1} + [\text{S}]} \quad (3.22)
 \end{aligned}$$

ここで、見かけ上の  $K_m, V_{\text{max}}(K'_m, V'_{\text{max}})$  を

$$\begin{aligned}
 K'_m &= K_m \left(1 + \frac{[\text{I}]}{K_I}\right)^{-1} \\
 V'_{\text{max}} &= V_{\text{max}} \left(1 + \frac{[\text{I}]}{K_I}\right)^{-1}
 \end{aligned}$$

によって定義すると、

$$v = \frac{V'_{\text{max}}[\text{S}]}{K'_m + [\text{S}]} \quad (3.23)$$



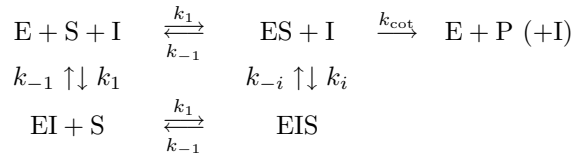
となり、(3.5) 式と同じ形になる。

この式から、不拮抗阻害の場合には見かけ

上の  $K_m, V_{\text{max}}$  (すなわち  $K'_m, V'_{\text{max}}$ ) が阻害剤の濃度によって変化し、阻害剤の濃度が増加すると  $K'_m, V'_{\text{max}}$  は減少することが分かる。<sup>\*20</sup>

### 3.6 非拮抗阻害

反応を定式化すると



ここでは、

$$\begin{cases}
 \frac{d[\text{ES}]}{dt} = k_1[\text{E}][\text{S}] - (k_{-1} + k_{\text{cot}})[\text{ES}] - k_i[\text{ES}][\text{I}] + k_{-i}[\text{EIS}] = 0 \\
 \frac{d[\text{EIS}]}{dt} = k_i[\text{ES}][\text{I}] + k_1[\text{EI}][\text{S}] - (k_{-1} + k_{-i})[\text{EIS}] = 0 \\
 \frac{d[\text{EI}]}{dt} = k_i[\text{E}][\text{I}] - k_{-i}[\text{EI}] - k_1[\text{EI}][\text{S}] + k_{-1}[\text{EIS}] = 0 \\
 [\text{E}]_0 = [\text{E}] + [\text{ES}] + [\text{EI}] + [\text{EIS}]
 \end{cases} \quad (3.24)$$

が成立して、

$$[\text{E}]_0 = \left\{ \left(1 + \frac{K_m}{[\text{S}]}\right) \left(1 + \frac{[\text{I}]}{K_I}\right) \right\} [\text{ES}] \quad (3.25)$$

<sup>\*20</sup> (3.23) 式から明らかであるが、 $K'_m, V'_{\text{max}}$  は同じ比率で減少する。つまり、常に  $K_m : V_{\text{max}} = K'_m : V'_{\text{max}}$

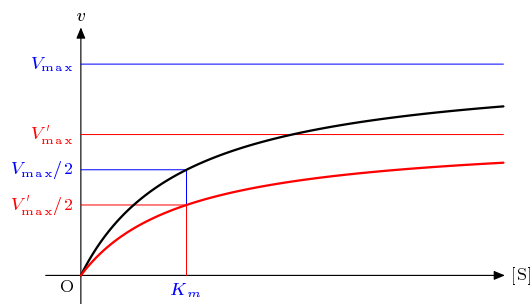
全体の速度式は\*21

$$\begin{aligned}
 v &= k_{\text{cot}}[\text{ES}] \\
 &= \frac{V_{\text{max}}[\text{S}]}{(K_m + [\text{S}]) \left(1 + \frac{[\text{I}]}{K_I}\right)} \\
 &= \frac{V_{\text{max}} \left(1 + \frac{[\text{I}]}{K_I}\right)^{-1} [\text{S}]}{K_m + [\text{S}]} \quad (3.26)
 \end{aligned}$$

したがって、見かけ上の  $V_{\text{max}} (V'_{\text{max}})$  を  $V'_{\text{max}} = V_{\text{max}}(1 + [\text{I}]/K_I)^{-1}$  と定義すると、

$$v = \frac{V'_{\text{max}}[\text{S}]}{K_m + [\text{S}]} \quad (3.27)$$

となり、(3.5) 式と同型の式が得られる。これにより、非拮抗阻害では  $K_m$  は変化せず、見かけ上の  $V_{\text{max}}$  である  $V'_{\text{max}}$  の値のみが変わり、阻害剤の濃度が増加するにつれてこれが減少することが分かる。



\*21 省略したが、当然のごとく  $K_I = k_{-i}/k_i$  である。