

Chemická kinetika

Dominik Heger

Masaryk University

hegerd@chemi.muni.cz

C4660 Základy fyz. chem.

Atkins, de Paula: Fyzikální chemie,
Raymond Chang, John Toman: Physical Chemistry for the Chemical
Sciences

<https://old.vscht.cz/fch/cz/pomucky/FCH4Mgr.pdf>

<https://old.vscht.cz/fch/cz/pomucky/BREBALL.pdf>

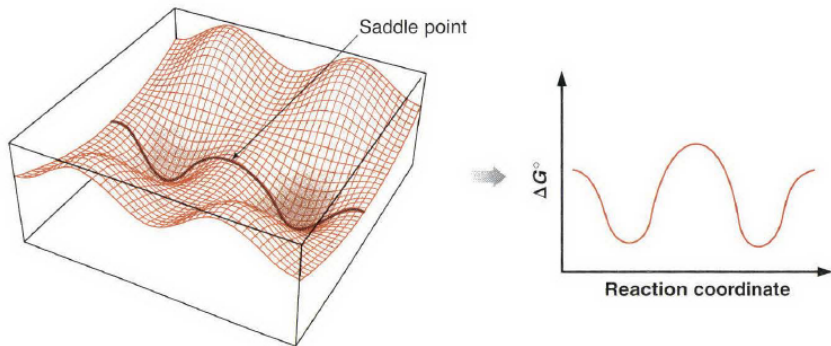
https://is.muni.cz/auth/do/rect/el/estud/prif/js11/fyz_chem/web/index.htm

Kenneth Connors: Chemical Kinetics, The Study of reaction Rates in
Solution Paul Houston: Chemical Kinetics and Reaction Dynamics Anslyn,
Dougherty: Modern Physical Organic Chemistry

- Důvod a smysl chemické kinetiky
- Základní pojmy a koncepty
- Rychlostní rovnice v diferenciálním a integrálním tvaru
- Typické kroky v reakčních mechanismech: paralelní (bočné) reakce, následné reakce, reakce blížící se rovnováze (protisměrné, vratné reakce)
- Typická přiblížení využívaná ke zjednodušení kinetických rovnic: aproximace pseudoprvního řádu, předřazená rovnováha, hypotéza ustáleného stavu

- Chemická kinetika
 - zkoumá, jak rychle se reakční směs přemění v produkty v závislosti na koncentracích, teplotě, katalyzátoru,...
 - makroskopická pozorování
- Reakční dynamika
 - analyzuje reakci na molekulární úrovni
 - mikroskopický popis reakcí

Plochy potenciálních energií - PES (Potential Energy Surfaces)



Cíl chemické kinetiky: Získat dobrou mikroskopickou představu o reakcích na základě makroskopicky pozorovaných rychlostí.

Teorie aktivovaného komplexu (Eyring)

- reakční cestu od eduktů k produktům můžeme reprezentovat cestou nejnižších energetických nároků – **reakční koordinátou**
- reakční koordináta postihuje příslušný, synchronní **pohyb jader**
- na energetické hyperploše (PES) tato cesta vede nejnižše ležícím **sedlovým bodem**
- stav, kterým prochází edukty na cestě k produktům se nazývá **tranzitním stavem**
- maximální hodnota energie podél reakční koordináty (v sedlovém bodě PES) určuje **geometrii aktivovaného komplexu**
- rozdíl energie aktivovaného komplexu a eduktů je **aktivační energie**

Reakční koordináta

$3N-5(4)$
PES

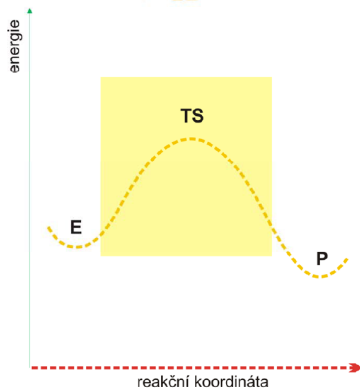
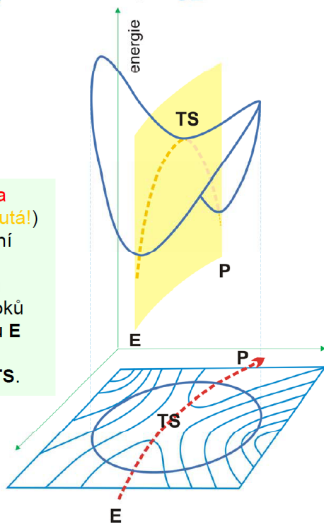


3D



2D

Reakční koordináta
(červená, nikoliv žlutá!)
popisuje synchronní
pohyb jader
cestou nejmenších
energetických nároků
na cestě od eduktu **E**
k produktu **P**,
přes sedlový bod **TS**.

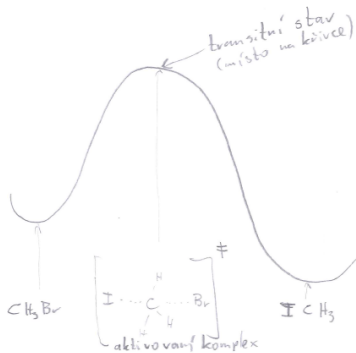


Příklad různých hyperploch - Substituce nukleofilní

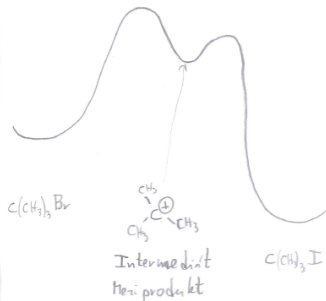


Substituce nukleofilní - bimolekulární S_N2 a unimolekulární S_N1

S_N2 Substituce nukleofilní bimolekulární



S_N1 Substituce nukleofilní unimolekulární



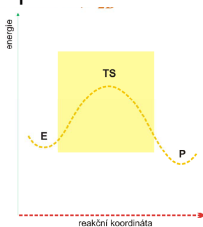
Elementární × komplexní reakce

Def. Reakce je elementární, jestliže se při přechodu mezi edukty a produkty (molekulárními entitami, "species") nenachází žádné jiné stabilní species.

To, že je reakce elementární, je vždy jen hypotézou!

Chemické reakce jsou většinou komplexní, t.j. skládají se z více elementárních reakcí.

Pojem "komplexní reakce" je opakem "elementární reakce".

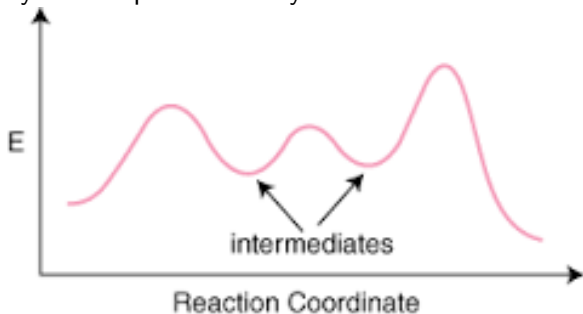


Reakční mechanismus

odpovídá na otázku: **Jak se to stane?**

= nejjednodušší kombinace elementárních reakcí, které vedou od eduktů k produktům a odpovídají pozorované rychlostní rovnici.

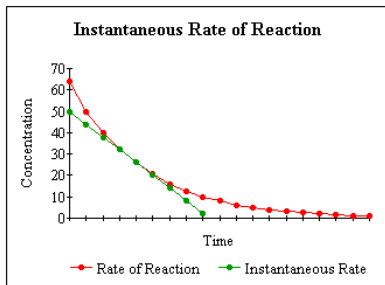
Nejjednodušší, tedy dle Ockhamovy břitvy (William von Ockham): Nikdy nepostuluj reakční mechanismus, který by byl složitější než je potřeba k vysvětlení pozorované rychlostní rovnice.



Reakční rychlost - jednoduše



$$\text{Reakční rychlost} = v = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = \frac{dc_C}{dt}$$



Reakční rychlost je změna koncentrace v čase - tj. derivace. Mění se se změnou koncentrací.

Reakční rychlost v : Anglicky: Rate. $\dim(v)_{\text{SI}} = \text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Rychlost pohybu v : Anglicky: Speed. $\dim(v)_{\text{SI}} = \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$

Rozsah chemické reakce: $d\xi \equiv \frac{dn_i}{\nu_i}$, $\xi = \frac{n_i - n_i^0}{\nu_i}$

Reakční rychlost $= \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt}$

Většina reakcí v roztocích probíhá za konstantního objemu ($dV = 0$), pak

Reakční rychlost vztahovaná na jednotku

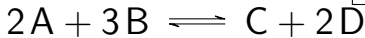
objemu $= v = \frac{d\xi/V}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt}$, se obvykle nazývá rychlost reakce nebo reakční rychlost.

Reakční rychlost - pro komplikovanou stechiometrii

Rozsah chemické reakce: $d\xi \equiv \frac{dn_i}{\nu_i}$

Reakční rychlost = $\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt}$

Reakční rychlost vztažená na jednotku objemu = $v = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt}$



$$d\xi = -\frac{dn_A}{2} = -\frac{dn_B}{3} = \frac{dn_C}{1} = \frac{dn_D}{2}$$

$$\text{Reakční rychlost} = \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{dn_A}{dt} - \frac{1}{3} \frac{dn_B}{dt} + \frac{1}{1} \frac{dn_C}{dt} + \frac{1}{2} \frac{dn_D}{dt}$$

$$v = \frac{d\xi/V}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{dc_A}{dt} - \frac{1}{3} \frac{dc_B}{dt} + \frac{1}{1} \frac{dc_C}{dt} + \frac{1}{2} \frac{dc_D}{dt}$$

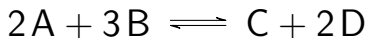
Reakční rychlost \times Rychlost změny koncentrace

Reakční rychlost ν \times Rychlost změny koncentrace ν_i se liší pokud je stechiometrický koeficient různý od 1.

Rozsah chemické reakce: $d\xi \equiv \frac{dn_i}{\nu_i}$

Reakční rychlost vztažená na jednotku objemu $= \nu = \frac{d\xi/V}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt}$

Rychlost změny koncentrace $= \nu_i = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = \frac{\nu_i}{V} \frac{d\xi}{dt}$, když $dV = 0$



$$\begin{aligned} \nu_A &= \frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = \frac{dc_A}{dt} = \frac{-2}{V} \frac{d\xi}{dt} \\ \nu_B &= \frac{1}{V} \frac{dn_B}{dt} = \frac{dc_B}{dt} = \frac{-3}{V} \frac{d\xi}{dt} \end{aligned}$$



(jen!) Pro elementární reakce platí:

$$\text{Reakční rychlost} = v = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = \frac{dc_C}{dt} = k c_A c_B$$
$$v = k c_A c_B$$

Obecně:

$$v = k \prod_i^{\text{edukty}} c_i^{|\nu_i|}$$

Rychlostní rovnice - empirický vztah mezi rychlostí reakce a koncentrací reaktantů a produktů.

Reakční rychlost je změna koncentrace v čase - tj. derivace. Mění se se změnou koncentrací.

Rychlostní konstanta reakce k je neměnná s rozsahem reakce.

Rychlostní konstanta: k

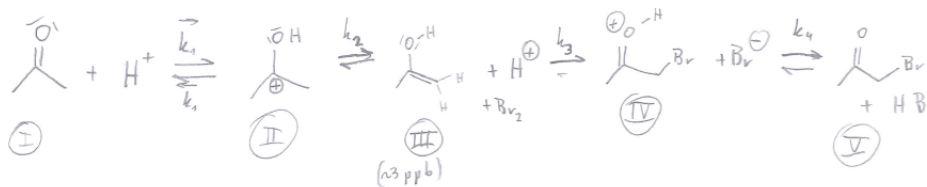
$$v = kc_Ac_B$$

- Je konstantou úměrnosti mezi rychlostí a koncentracemi
- Skrývá v sobě teplotní závislost, proto se této teplotně závislé konstantě někdy (správněji) říká rychlostní koeficient.

Napište rychlostní rovnici pro následující reakci:



Př. Bromace acetonu



$$\text{I} \quad -\frac{dc_{\text{I}}}{dt} = k_2 c_{\text{I}} c_{\text{H}^+} - k_1 c_{\text{I}}^{\text{OH}}$$

$$\text{II} \quad -\frac{dc_{\text{II}}}{dt} = k_2 c_{\text{I}}^{\text{OH}} - k_2 c_{\text{II}} \cdot c_{\text{H}^+} + k_1 c_{\text{I}}^{\text{OH}} - k_1 c_{\text{I}} c_{\text{H}^+}$$

$$\text{III} \quad -\frac{dc_{\text{III}}}{dt} = k_3 c_{\text{III}} \cdot c_{\text{Br}_2} - k_3 c_{\text{III}}^{\text{OH}} \cdot c_{\text{Br}_2} + k_2 c_{\text{II}} \cdot c_{\text{H}^+} - k_2 c_{\text{I}}^{\text{OH}}$$

Zákon rychlosti - rychlostní rovnice

- je předpis, podle kterého se mění koncentrace látek v průběhu reakce. My jej přírodě nenakazujeme, ale pozorujeme jej - je empirický.

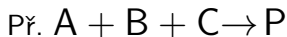
Rychlostní zákon se nedá (vždy, s jistotou, obecně) **určit ze stechiometrického zápisu reakce** (výjimka: elementární reakce). Vyplývá z mechanismu reakce.

Př. Bromace acetonu: $\text{aceton} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{bromaceton} + \text{HBr}$

$$v = -\frac{d c_{\text{Br}_2}}{dt} \neq k c_{\text{aceton}} c_{\text{Br}_2}$$

$$v = -\frac{d c_{\text{Br}_2}}{dt} = k c_{\text{aceton}} c_{\text{H}^+}$$

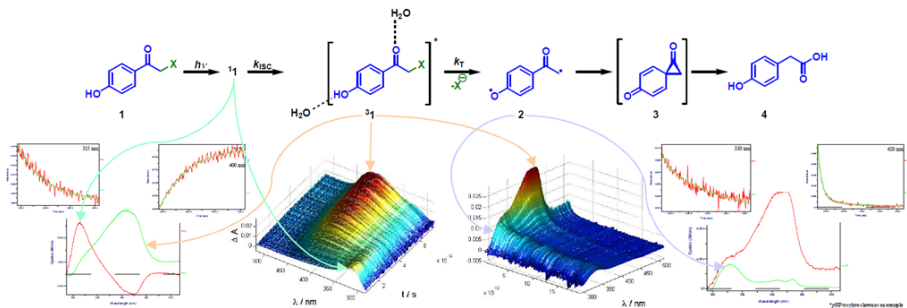
- je definován (jen) pro jednoduché rychlostní rovnice
- je empirickým zjištěním
- dílčí (parciální) řád pro látku N_i - je roven exponentu látky N_i v rychlostní rovnici
- celkový řád reakce je roven součtu dílčích řádů



$$v = kc_A^\alpha c_B^\beta c_C^\gamma$$

Tedy reakce je řádu α k A, řádu β k B a γ k C. Celkový řád reakce je $(\alpha + \beta + \gamma)$.

Reakční mechanismus fotochemického rozštěpení *p*-hydroxyfenacylu (příklad mechanismu)



(možný) Postup při studiu reakčního mechanismu

- 1 Pozorují: výchozí látky a produkty.
- 2 Měřím: koncentrace výchozích látek, produktů a meziproductů v čase.
- 3 Vyslovím chemickou hypotézu reakčního mechanismu (jedná se o model). Pokud hypotézu přijmu, mohu mechanismus popsat pomocí elementárních reakcí (a ty popsat diferenciálními rovnicemi).
- 4 Verifikace \times falsifikace.

Hypotéza reakčního mechanismu se nikdy nedá potvrdit, ale může být dobře podložena.

Princip mikroskopické reversibility

- Zajímá se o zhodnocení jednotlivých reakčních cest, kterými se chemické reakce ubírají, když se reaktanty přemění v produkty a zpět, když produkty přecházejí v reaktanty.
- Princip postuluje, že **cesta přeměny produktů zpět na reaktanty je přesným mikroskopickým opakem cesty dopředné**; tj. přesně stejné meziprodukty a přechodové stavy figurují v obou směrech.
- Trajektorie jednotlivých atomů bude přesně opačná pro dopřednou a zpětnou reakci, ale chemické struktury aktivovaných komplexů vzniklých v přechodových stavech, budou totožné.
- Jestliže nejméně energeticky náročná cesta od R k P vede přes I_1 , pak nejméně energeticky náročná cesta od P k R vede také přes I_1 .
- Jedním z důsledků principu mikroskopické reversibility je, že katalyzátor usnadňuje vznik i rozklad produktů, a tedy neposouvá rovnováhu, "jen" reakci urychluje.

Molekularita elementární reakcí

Molekularita elementární reakce udává počet částic, které se podílí na vytvoření tranzitního stavu, kterým elementární reakce prochází.

Nejčastější hodnoty molekularity jsou 1 (unimolekulární), 2 (bimolekulární), velmi vzácně 3 (termolekulární).

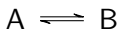
Příklady:

- 1 unimolekulární reakce (všechny radioaktivní rozpady, tepelný rozpad mnoha látek, izomerace)
- 2 bimolekulární reakce - reagují spolu 2 molekuly (atomy)
 - 1 stejné látky $\text{H}\cdot + \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}_2$
 - 2 různých látek $\text{H}\cdot + \text{Br}\cdot \rightarrow \text{HBr}$

U elementárních reakcí jsou řády reakce vždy totožné s počtem molekul vytvářejících tranzitní stav.

Elementární reakce v termodynamické rovnováze

Př. Izomerizace:



$$v_{AB} = k_{AB} \cdot c_A$$

$$v_{BA} = k_{BA} \cdot c_B$$

V rovnováze:

$$v_{AB} = v_{BA}$$

$$k_{AB} \cdot c_A = k_{BA} \cdot c_B$$

$$K_c = \frac{k_{AB}}{k_{BA}} = \frac{c_B}{c_A}$$

Obecně pro elementární reakce platí:

$$v_{\text{Forward}} = k_F \prod_i (a_i)^{-\nu_i}, \quad v_{\text{Backward}} = k_B \prod_i (a_i)^{\nu_i}$$

V rovnováze:

$$v_F = v_B$$

$$k_F/k_B = \prod_i (a_i^{\text{eq}})^{\nu_i} \equiv K^\ominus$$

Arrheniovo pozorování (1889)

- Reakční rychlosti jsou často silně závislé na teplotě.
- *přibližně* zvýšením teploty o 10 °C se zvýší rychlost reakce 2×

Pro mnohé rovnice platí:

$$k = Ae^{-E_a/(RT)}$$

k - rychlostní konstanta

A - předexponenciální faktor

E_a - aktivační energie reakce

R - plynová konstanta ($R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

T - absolutní teplota

$$k = Ae^{-E_a/(RT)}$$

E_a - minimální energie potřebná k překonání bariéry pro reakci
 $-E_a/(RT)$ - nahrazuje Boltzmannovo rozložení; reprezentuje množství molekul za dané teploty, které mají větší energii než je aktivační

Boltzmannův faktor:

$$N_n/N_m = e^{\frac{\Delta E}{k_B T}}$$

k_B Boltzmannova konstanta

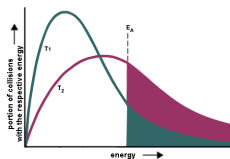
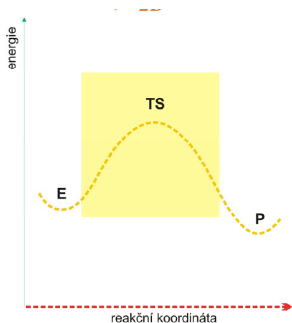
T termodynamická teplota

N_m - obsazení stavu o vyšší energii, N_n obsazení stavu o nižší energii

Interpretace Arrheniovy rovnice: E_a

$$k = Ae^{-E_a/(RT)}$$

E_a - minimální energie potřebná k překonání bariéry pro reakci
 $-E_a/(RT)$ - nahrazuje Boltzmannovo rozložení; reprezentuje množství molekul za dané teploty, které mají větší energii než je aktivační



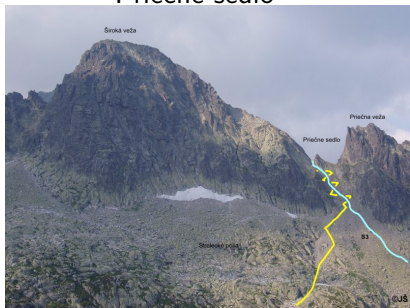
Interpretace Arrheniovy rovnice: A

$$k = Ae^{-E_a/(RT)}$$

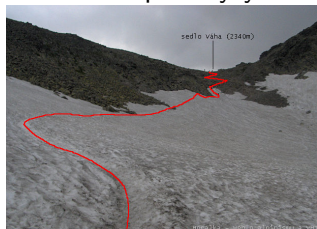
A frekvence účinných kolizí mezi molekulami.

A je tím menší, čím obtížnější je se uspořádat do přechodového stavu (šířka sedla na hyperploše).

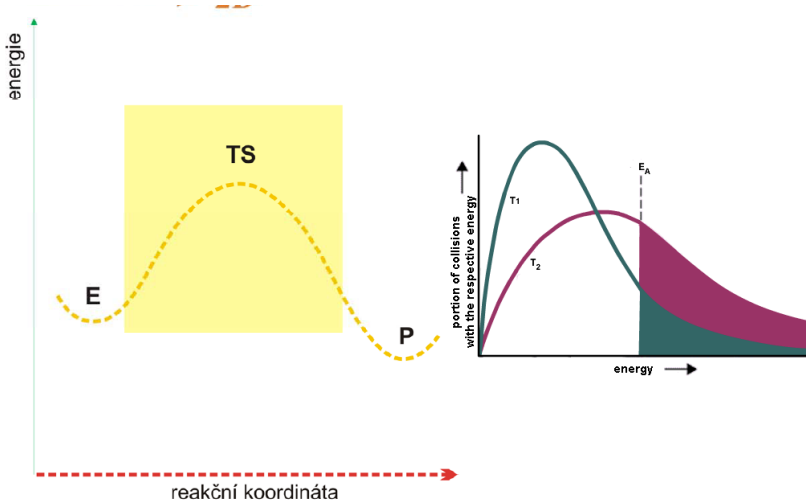
Priečne sedlo



Sedlo pod Rysy

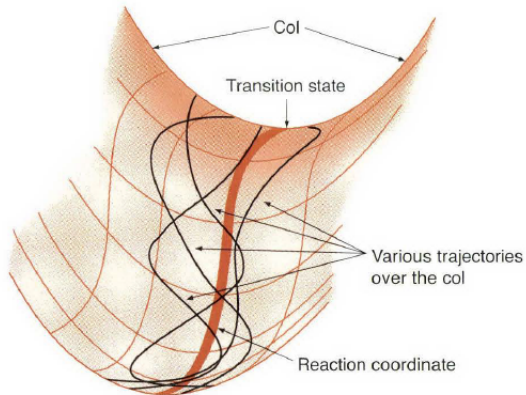


$$A_{\text{Priečne}} < A_{\text{Pod Rysy}}$$



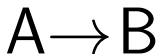
Přes sedlo vede více cest,

ale většina lidí jde tou nejjednodušší.



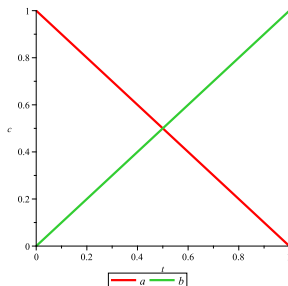
Molekulovou dynamiku si znázorňujeme na 2D řezech ploch potenciálních energií, které vypadají podobně jako profily hor. Abychom mohli získat mikroskopickou představu, musíme provádět makroskopická měření např. rychlostí ubývání nebo přibývání látek. **Chemická kinetika** tedy používá měření makroskopických rychlostí chemických reakcí k získání znalostí o mikroskopických **mechanismech reakcí**. Pro **elementární reakce** je jednoduché napsat rychlostní rovnice, protože **řád** elementární reakce je vystižen stechiometrickým zápisem. Elementární reakce mají vždy kladnou aktivační bariéru a na cestě mezi výchozími látkami a produkty nejsou žádné meziprodukty. Chemické reakce často elementární nejsou a u nich se rychlostní rovnice musí získávat experimentálně. Mechanismus chemických reakcí a elementarita reakcí jsou hypotetické - podléhají kritice empirických pozorování.

v diferenciálním a integrálním tvaru pro různé situace (řády)



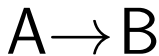
Diferenciální rov.: obecně: $v = \left(\frac{\partial \xi}{\partial t}\right)_{p,T} = -\frac{dc_i}{dt} = k$

Konkrétně: pro reaktanty: $v = -\frac{dc_A}{dt} = k$, pro produkty: $v = \frac{dc_B}{dt} = k$



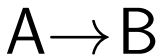
Integrovaná rov.: $c_i(t) - c_i(0) = kt$

Poločas: $c_i(t_{1/2}) = 1/2c_i(0)$; $t_{1/2} = \frac{c_i(0)}{2k}$



$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k$$

Která elementární reakce je nultého řádu?

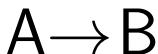


$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k$$

Která elementární reakce je nultého řádu? (Žádná.)

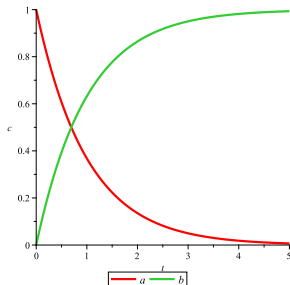
$$\dim(k_0) = \text{M s}^{-1}$$

Příklady reakcí nultého řádu: Grignardova reakce, katalýza na platině.



Diferenciální rov.: obecně: $v = \left(\frac{\partial \xi}{\partial t}\right)_{p,T} = -\frac{dc_i}{dt} = kc_i$

Konkrétně: pro reaktanty: $v = -\frac{dc_A}{dt} = kc_A$, pro produkty: $v = \frac{dc_B}{dt} = kc_A$

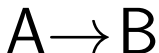


Integrovaná rov.: $c_A(t) = c_A(0)e^{-kt}$

Poločas: $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$

Střední doba života (lifetime): $\tau = 1/k$

$$\dim(k_1) = s^{-1}$$



$$v = \frac{dc_B}{dt} = kc_A = kc_A(0)e^{-kt}$$
$$c_B(t) = c_B(0) + c_A(0)\{1 - e^{-kt}\}$$

Reakce druhého řádu

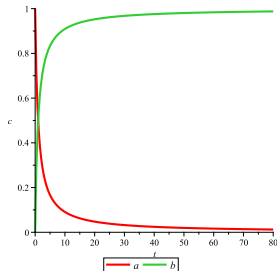
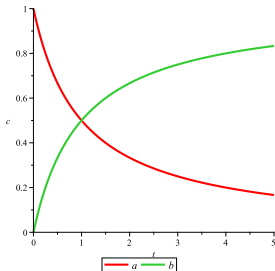


Diferenciální rov.: obecně:

$$v = \left(\frac{\partial \xi}{\partial t}\right)_{p,T} = -\frac{1}{2} \frac{dc_A}{dt} = kc_A^2$$

Konkrétně: pro reaktanty: $v = -\frac{dc_A}{dt} = 2kc_A^2$, pro produkty:

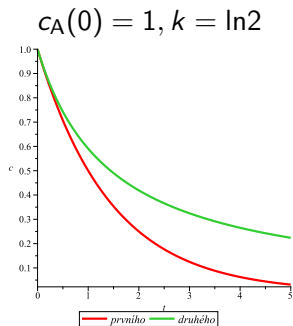
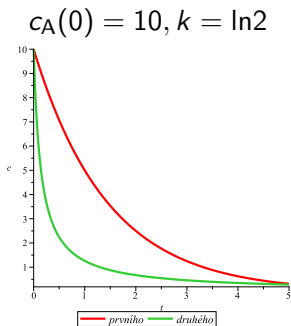
$$v = \frac{dc_B}{dt} = 2kc_A^2$$



$$\text{Integrovaná rov.: } c_A(t) = \frac{c_A(0)}{1+2ktc_A(0)}$$

$$\text{Poločas: } t_{1/2} = \frac{1}{2kc_A(0)}$$

Srovnání průběhu koncentrací pro rce 1. a 2. řádu



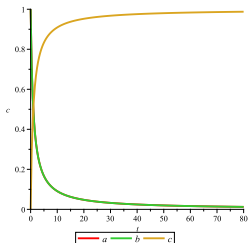
Reakce druhého řádu



Diferenciální rov.: obecně: $v = \left(\frac{\partial \xi}{\partial t}\right)_{p,T} = -\frac{1}{1} \frac{dc_i}{dt} = kc_i c_j$

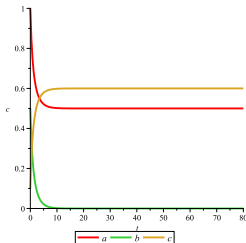
Konkrétně: pro reaktanty: $v = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = kc_A c_B$, pro produkty:
 $v = \frac{dc_C}{dt} = kc_A c_B$

Stejné koncentrace: $c_A = c_B$



Integrovaná rov.: stejná jako
 $2A \rightarrow B$

Různé koncentrace: $c_A \neq c_B$



Integrovaná rov.:
 $\ln \frac{c_1(t)/c_1(0)}{c_2(t)/c_2(0)} = (c_1(0) - c_2(0))kt$

Fyzikální rozměr rychlostních konstant

$[k] = \text{čas}^{-1} \text{koncentrace}^{-(q-1)}$, q - celkový řád reakce.

řád reakce	$\text{dim}(k)$
0	s^{-1}M
1	s^{-1}
2	$\text{s}^{-1}\text{M}^{-1}$
3	$\text{s}^{-1}\text{M}^{-2}$

Typické situace v reakčních mechanismech

- Makroskopicky pozorované rychlostní rovnice jsou důsledkem reakčního mechanismu, který se skládá z elementárních kroků: unimolekulárních, bimolekulárních, termolekulárních.
- Pozorovaná rychlostní konstanta je pak výslednicí (více) konstant elementárních.
- Poskládáním více elementárních procesů dostaneme komplikovanější mechanismus. Příkladem mohou být: reakce paralelní, následné a blížící se k rovnováze.

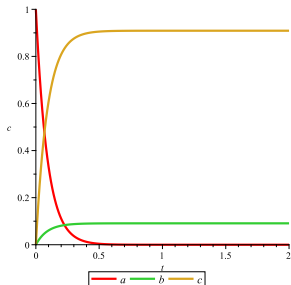
Většinou (s výjimkou elementárních reakcí):

$$k_{\text{obs}} \neq k_{\text{elementární}}$$

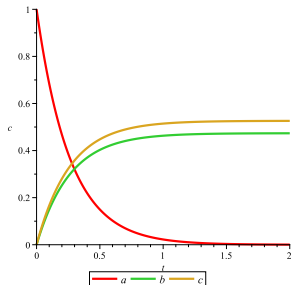
Paralelní (bočné) reakce

Jaká je pozorovaná rychlostní konstanta vzniku C?

$$k_{AB} = 1 \text{ s}^{-1}, k_{AC} = 10 \text{ s}^{-1}$$



$$k_{AB} = 1.8 \text{ s}^{-1}, k_{AC} = 2 \text{ s}^{-1}$$



Paralelní (bočné) reakce

pro reaktanty: $v = -\frac{dc_A}{dt} = k_{AB}c_A + k_{AC}c_A$,

pro produkty: $v = \frac{dc_B}{dt} = k_{AB}c_A$, $v = \frac{dc_C}{dt} = k_{AC}c_A$

$$c_A(t) = c_A(0)e^{-(k_{AB}+k_{AC})t}$$

$$c_B(t) = c_B(0) + \frac{k_{AB}}{k_{AB}+k_{AC}}c_A(0)\{1 - e^{-t(k_{AB}+k_{AC})}\}$$

$$c_C(t) = c_C(0) + \frac{k_{AC}}{k_{AB}+k_{AC}}c_A(0)\{1 - e^{-t(k_{AB}+k_{AC})}\}$$

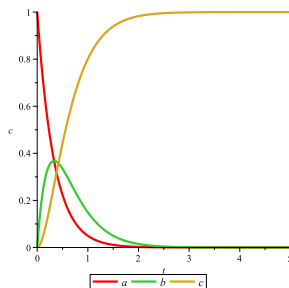
- Oba produkty vznikají se stejnou rychlostní konstantou

$$k_{\text{obs}} = k_{AB} + k_{AC}$$

- Poměr produktů v každém čase: $\frac{c_B}{c_C} = \frac{k_{AB}}{k_{AC}}$
- Efektivita děje $\eta_{AB} = \frac{k_{AB}}{k_{\text{obs}}} = \frac{k_{AB}}{\sum k_r}$



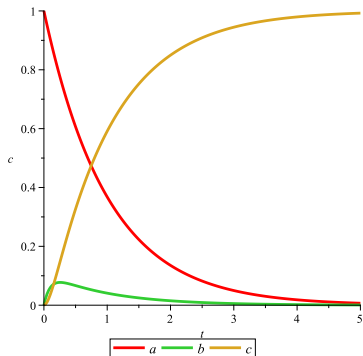
$$k_1 = 3 \text{ s}^{-1}, k_2 = 3 \text{ s}^{-1}$$



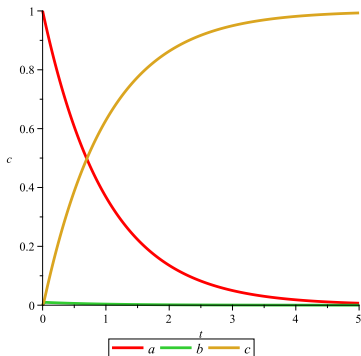
$$c_B(t) = \frac{c_A(0)k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$



$$k_1 = 1 \text{ s}^{-1}, k_2 = 10 \text{ s}^{-1}$$



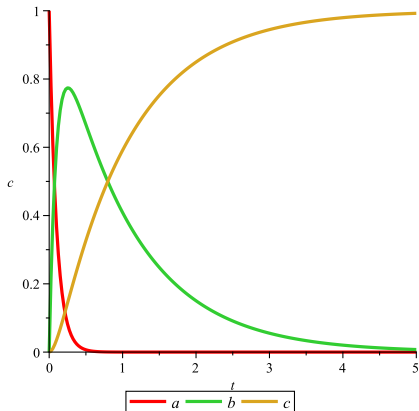
$$k_1 = 1 \text{ s}^{-1}, k_2 = 100 \text{ s}^{-1}$$



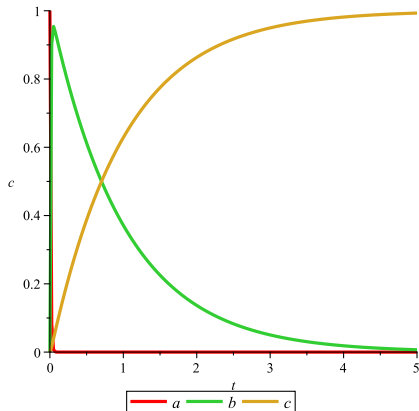
Když je $k_1 \ll k_2$ pak je k_1 rychlost určující krok a B (skoro) vůbec nevidíme.

Následné reakce

$$k_1 = 10 \text{ s}^{-1}, k_2 = 1 \text{ s}^{-1}$$

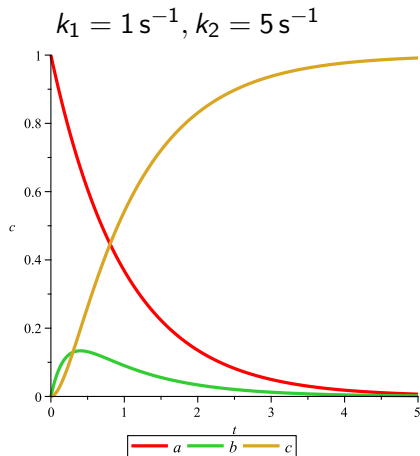
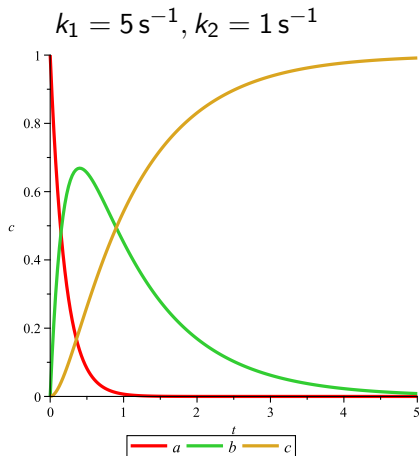


$$k_1 = 100 \text{ s}^{-1}, k_2 = 1 \text{ s}^{-1}$$



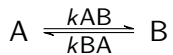
Když je $k_1 \gg k_2$ pak A skoro vůbec nevidíme a reakce se blíží kinetice prvního řádu: $c_B(t) = c_A(0)(e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t}) \doteq c_A(0)e^{-k_2 t}$.

Následné reakce



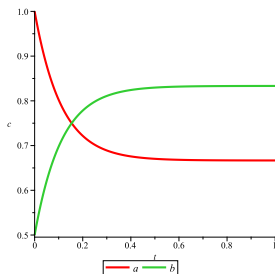
Když jsou k_1, k_2 podobně velké, je nemožné je rozlišit (bez znalostí absolutních hodnot).

Vratné reakce



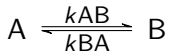
$$v_{AB} = k_{AB} \cdot c_A$$

$$v_{BA} = k_{BA} \cdot c_B$$



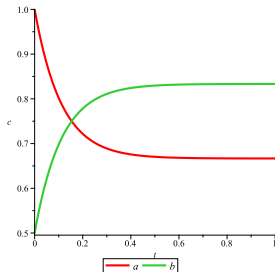
$$\frac{dc_A}{dt} = -k_{AB} \cdot c_A + k_{BA} \cdot c_B$$

Vratné reakce



$$v_{AB} = k_{AB} \cdot c_A$$

$$v_{BA} = k_{BA} \cdot c_B$$



$$\frac{dc_A}{dt} = -k_{AB} \cdot c_A + k_{BA} \cdot c_B$$

Počáteční podmínky:

$$t = 0 : c_B = 0, c_A = c_A(0)$$

Zákon zachování hmotnosti:

$$c_A(0) = c_A + c_B$$

Pak:

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_{AB} \cdot c_A + k_{BA} \cdot (c_A(0) - c_A)$$

$$c_A(t) = \text{const}_1 + \text{const}_2 e^{-(k_{AB} + k_{BA})t}$$

$$k_{\text{obs}} = k_{AB} + k_{AC}$$

s jednotlivými reakcemi prvního řádu má vždy uzavřené řešení.

$$\frac{dc_n}{dt} = \sum_{i=1}^n k_{n_i} \cdot c_n$$

$$c_n(t) = \sum_{i=1}^n a_{n_i} e^{-\lambda_i t} + \vartheta_m$$

Kde a_{n_i} , λ_i a ϑ_m se hledá - algebraicky, numericky nebo v přehledech řešení.

Podmínky pro validní lineární regresi: Bez jejich splnění, ne že je lineární regrese nepřesná, ale nefunguje!

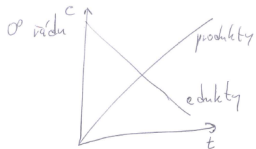
- Homoskedastická data bez odlehlých hodnot.
- Závislost musí být lineární (korelační koeficient r o tom nevypovídá viz Askombův čtverec); kontrola: analýza reziduálů - nutnost bílého šumu.

<https://www.stat.berkeley.edu/~stark/SticiGui/Text/correlation.htm>

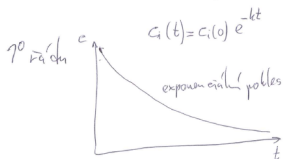
ENV006 Statistical thinking and data treatment

Linearizace často vytvoří heteroskedastická data

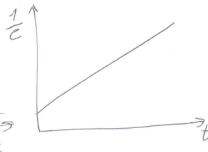
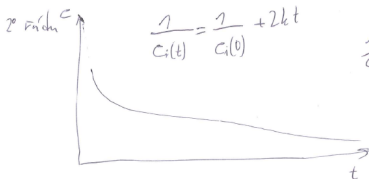
pro která nelze použít lineární regresí!



$$c_i(t) - c_i(0) = kt$$

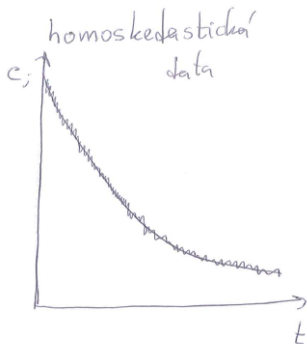


$$\ln c_i \quad \ln c_i(t) = \ln c_i(0) - kt$$

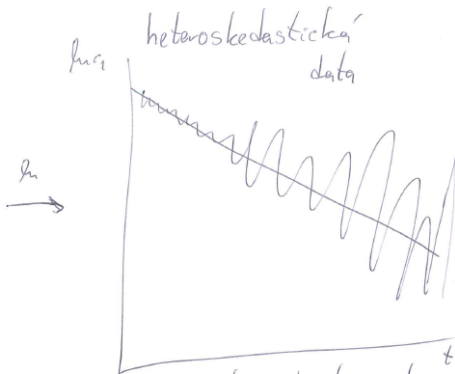


Linearizace často vytvoří heteroskedastická data

pro která nelze použít lineární regresi!

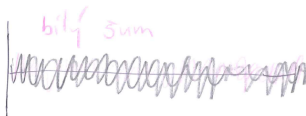
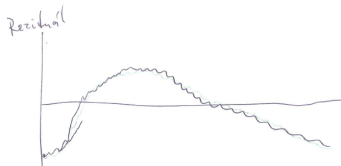
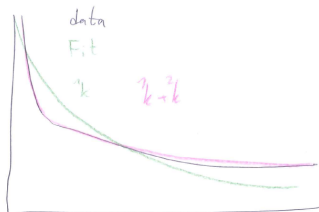


Fitovat exponenciálně
Marquardt-Lavenberg



• mohl bych vážit, ale musel
bych zvážit k - a to zjistíji 😊

Analýza reziduálů - bílý šum



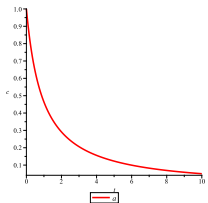
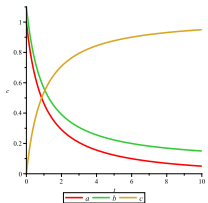
aplikujeme, když se nám chce (a myslíme si, že můžeme) nedělat přesná matematická řešení.

- aproximace pseudoprvního řádu
- předřazená rovnováha
- hypotéza ustáleného stavu

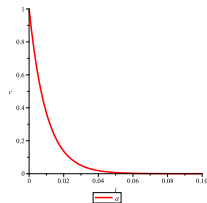
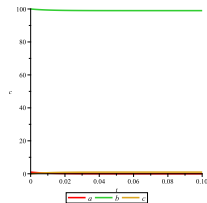
Reakce pseudoprvního řádu

pro rovnici: $A + B \rightarrow C$

$$c_A = 1 \text{ s}^{-1}, c_B = 1.1 \text{ s}^{-1}$$



$$c_A = 1 \text{ s}^{-1}, c_B = 100 \text{ s}^{-1}$$



Reakce pseudoprvního řádu

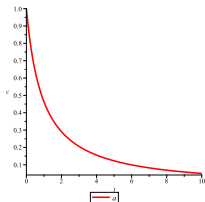
pro reakci: $A + B \rightarrow C$

platí přesně: $v = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = \frac{dc_C}{dt} = k_2 c_A c_B$.

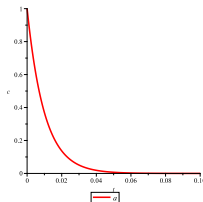
Za podmínky velikého nadbytku látky B, kdy se koncentrace látky B v průběhu reakce v podstatě nezmění, platí:

$$v = k^{\text{pseudo}} c_A, \text{ kde } k^{\text{pseudo}} = k_2 \cdot c_B.$$

$$c_A = 1 \text{ s}^{-1}, c_B = 1.1 \text{ s}^{-1}$$



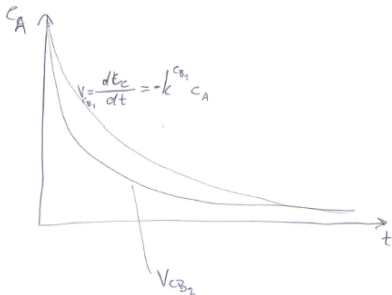
$$c_A = 1 \text{ s}^{-1}, c_B = 100 \text{ s}^{-1}$$



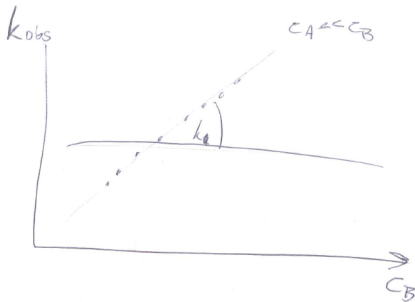
Stanovení konstanty druhého řádu využitím přiblížení pseudoprvního řádu

pro reakci: $A + B \rightarrow C$

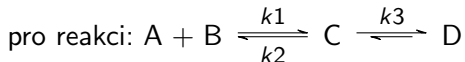
$$v = k^{\text{pseudo}} C_A$$



$$k^{\text{pseudo}} = k_2 \cdot C_B$$



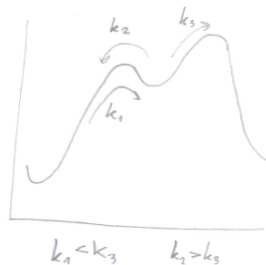
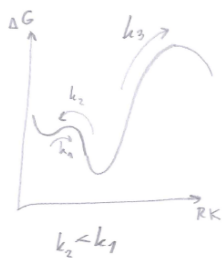
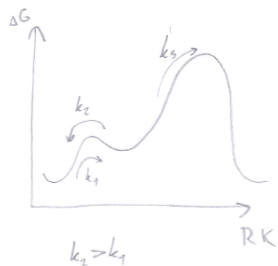
Předřazená rovnováha



$$K = \frac{c_C}{c_A c_B} = \frac{k_1}{k_2}$$
$$v = \frac{dc_D}{dt} = k_3 c_C = \frac{k_3 k_1}{k_2} c_A c_B$$
$$v = k_{\text{obs}} c_A c_B, \text{ kde } k_{\text{obs}} = \frac{k_3 k_1}{k_2}$$

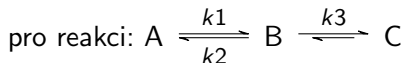
Podmínka předřazené rovnováhy: $k_2 \gg k_3$.
Není podmínkou: $k_1 \gg k_3$.

Podmínka předřazené rovnováhy: $k_2 \gg k_3$



Hypotéza ustáleného stavu

Pro reakci přes meziprodukt platí, že po indukční době se koncentrace meziproductu již nebude měnit a bude podstatně menší než koncentrace výchozích látek.



Podmínka pro ustálený stav: $(k_2 + k_3) \gg k_1$.

Není podmínkou: $k_1 \gg k_3$.

$$v = \frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - (k_2 + k_3) c_B \stackrel{!}{=} 0$$

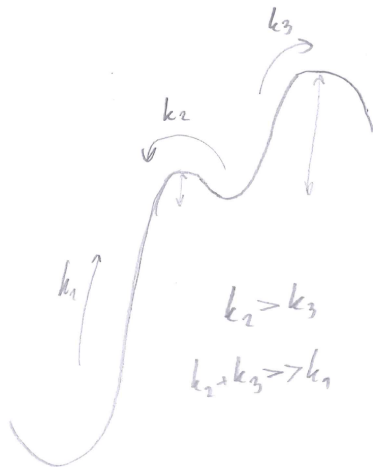
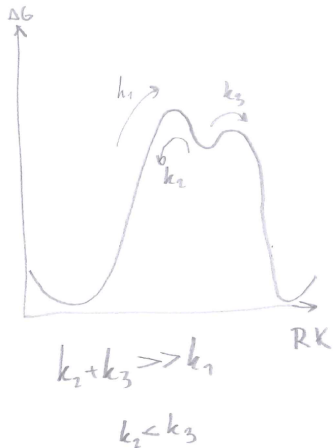
$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B$$

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k_{\text{obs}} c_A, \text{ kde } k_{\text{obs}} = \frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3}$$

Integrované řešení:

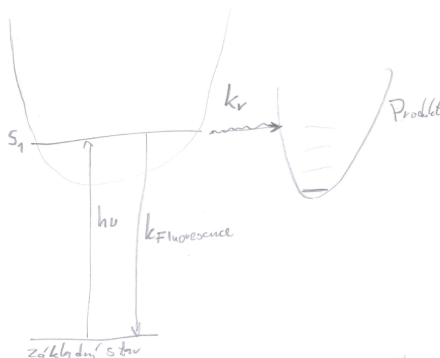
$$c_A(t) = c_A(0) e^{-k_{\text{obs}} t}; \quad c_C(t) = c_C(0) + c_A(t) (1 - e^{-k_{\text{obs}} t})$$

Hypotéza ustáleného stavu: $(k_2 + k_3) \gg k_1$





Fotochemické reakce

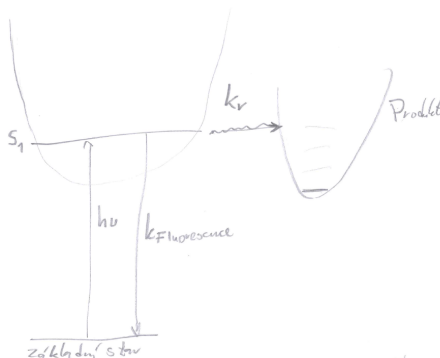


$$k_{\text{obs}} = k_f + k_r$$

Doba života singletu = doba života fluorescence:

$$\tau_S = \tau_f = 1/k_{\text{obs}} = 1/(k_f + k_r).$$

Fotochemické reakce



$$k_{\text{obs}} = k_f + k_r$$

Doba života singletu = doba života fluorescence:

$$\tau_S = \tau_f = 1/k_{\text{obs}} = 1/(k_f + k_r).$$

Radiativní doba

života: $\tau_r = 1/k_f$, je delší než doba života fluorescence.

Vztah mezi kvantovým výtěžkem a rychlostními konstantami

$$\Phi(\lambda) = \frac{\text{počet pozorovaných dějů}^*}{\text{počet absorbovaných fotonů}}$$

* např. zreagovaných molekul, vzniklých molekul, vyzářených fluorescenčních fotonů.

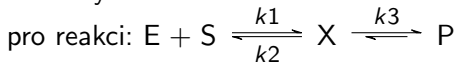
Kvantový výtěžek fluorescence: $\Phi_f = k_f / (k_f + k_r) = k_f \tau_S$

Kvantový výtěžek reakce: $\Phi_r = k_r / (k_f + k_r) = k_r \tau_S$

Enzymová kinetika: mechanismus Michaelis-Mentenové (1914)

Enzym se může reverzibilně navázat na substrát, a když už je navázán, může substrát přeměnit na produkt.

V biochemii jsou reakce téměř vždy v rovnovážném stavu, enzymatickou kinetiku můžeme řešit, buď exaktně, nebo za předpokladu **předřazené rovnováhy** nebo podmínky **ustáleného stavu**.



$$\text{předřazená rovnováha: } K_{\text{dis}} = K_M = \frac{c_E c_S}{c_X} = \frac{k_2}{k_1}$$

$$\text{celková koncentrace enzymu: } c_E(0) = c_E + c_X$$

$$c_X = \frac{c_E(0)c_S}{c_S + K_{\text{dis}}}$$

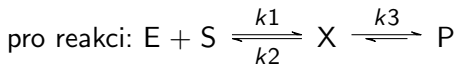
$$v = \frac{dc_P}{dt} = k_3 c_X = k_3 \frac{c_E(0)c_S}{c_S + K_{\text{dis}}}$$

maximální rychlost (když jsou všechna aktivní místa obsazena):

$$v_m = k_3 c_E(0)$$

číslo přeměny (turnover number): k_3 [typické hodnoty: $(10^2 - 10^3)\text{s}^{-1}$]

Enzymová kinetika: mechanismus Michaelis-Mentenové (1914)



předřazená rovnováha: $K_{\text{dis}} = K_M = \frac{c_E c_S}{c_X} = \frac{k_2}{k_1}$

celková koncentrace enzymu: $c_E(0) = c_E + c_X$

$$c_X = \frac{c_E(0)c_S}{c_S + K_{\text{dis}}}$$

$$v = \frac{dc_P}{dt} = k_3 c_X = k_3 \frac{c_E(0)c_S}{c_S + K_{\text{dis}}}$$

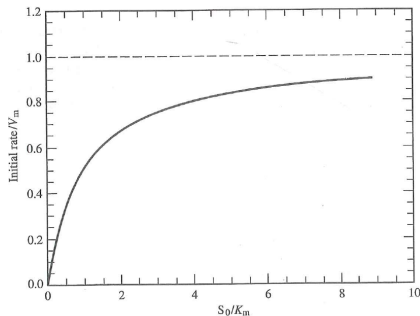
$$v_m = k_3 c_E(0)$$

$$v = \frac{v_m c_S}{c_S + K_{\text{dis}}} = \frac{v_m}{1 + \frac{K_m}{c_S}}$$

Enzymová kinetika: mechanismus Michaelis-Mentenové (1914)

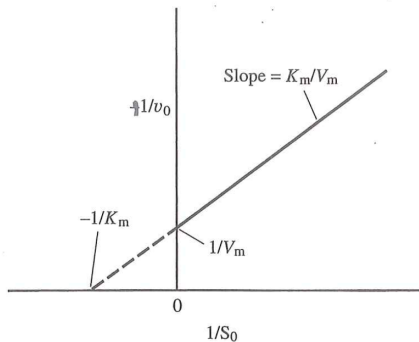
$$v = \frac{v_m}{1 + \frac{K_m}{c_S}}$$

Počáteční rychlost: $v(0) = \left. \frac{dc_P}{dt} \right|_{t \rightarrow 0}$

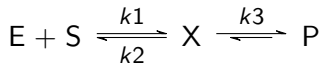


$$v(0) = \frac{v_m}{1 + \frac{K_m}{c_S(0)}}$$

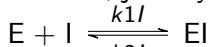
Mechanismus Michaelis-Mentenové, vynesení podle Lineweaver-Burka



$$\frac{1}{v(0)} = \frac{1}{v_m} + \frac{K_m}{v_m c_S(0)}$$



Inhibitor se váže na stejné místo, jako by se mohl vázat substrát.



$$K_I = \frac{c_{EI}}{c_E c_I}$$

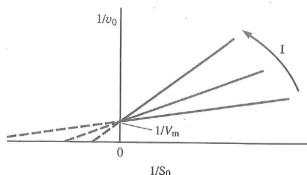
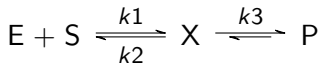
Přes přiblížení ustáleného stavu:

$$v_0 = \frac{v_m}{1 + \frac{K_m}{c_S(0)} \left[1 + \frac{c_I}{K_I} \right]}$$

Vynesení Lineweaver-Burk:

$$\frac{1}{v_0} = \frac{1}{v_m} + \left[1 + \frac{c_I}{K_I} \right] \frac{K_m}{v_m c_S(0)}$$

Michaelis-Mentenové: kompetitivní inhibice



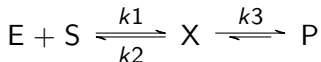
Vynesení Lineweaver-Burk:

$$\frac{1}{v_0} = \frac{1}{v_m} + \left[1 + \frac{c_I}{K_I}\right] \frac{K_m}{v_m c_S(0)}$$

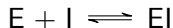
Mění se směrnice, průsečík zůstává.

- Maximální rychlost se nezmění, když je přítomno hodně substrátu, všechen inhibitor vytlačí.

Michaelis-Mentenové: nekompetitivní inhibice



Inhibitor se váže na enzym, ale ne na aktivní místo, přesto inhibuje reakci.



Předpokládá se, že komplex s inhibítorem není ovlivněn substrátem:

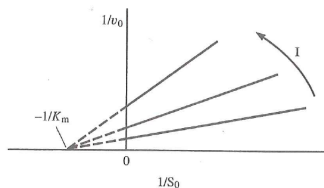
$$K_I \doteq \frac{c_E c_I}{c_{EI}} = \frac{c_X c_I}{c_{XI}}$$

Přes přiblížení ustáleného stavu:

$$v_0 = \frac{v_m c_S(0)}{[c_S(0) + K_m] \left[1 + \frac{c_I}{K_I}\right]}$$

Vynesení Lineweaver-Burk:

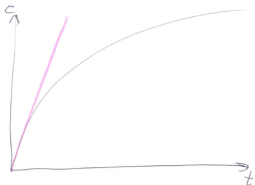
$$\frac{1}{v_0} = \left[\frac{1}{v_m} + \frac{K_m}{v_m c_S(0)} \right] \left[1 + \frac{c_I}{K_I} \right]$$



- Metoda počátečních rychlostí
- Izolační metoda - zjednodužit si reakci tak, aby byly nastaveny podmínky pseudoprvního řádu. (Postupně izolují jednotlivé reakční řády.)

Metoda počátečních rychlostí

Metoda počátečních rychlostí



$$v = k c_A^a$$
$$\ln v = \ln k + a \ln c_A$$

