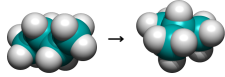


Elementární reakce

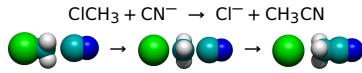
1/24
k02

stechiometrický zápis vystihuje mechanismus ($\text{Cl}^\cdot + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}^\cdot$)

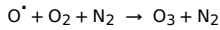
- reakce monomolekulární (rozpad molekuly: $\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{NO}_2$; radioaktivní rozpad; izomerizace)



- reakce bimolekulární (srážka; neobvyklejší typ)



- reakce trimolekulární



(N_2 odnáší přebytečnou energii)

(Hyper)plocha potenciální energie

[plot/rcoord.sh] 2/24
k02

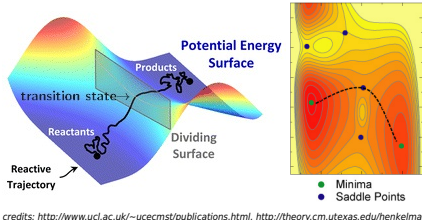
Jádra jsou mnohem těžší než elektrony \Rightarrow elektronové pohyby jsou mnohem rychlejší (tzv. Bornova–Oppenheimerova aproximace)

potential energy surface (PES)

energie jako funkce souřadnic poloh všech atomových jader

Přesněji: po odstranění redundantních z důvodů symetrie (rotace, translace).

Reakce probíhá cestou nejmenšího odporu = přes sedlový bod (přesněji: v jeho blízkosti) = **tranzitní stav**



credits: <http://www.ucl.ac.uk/~ucecmst/publications.html>, <http://theory.cm.utexas.edu/henkelman/>

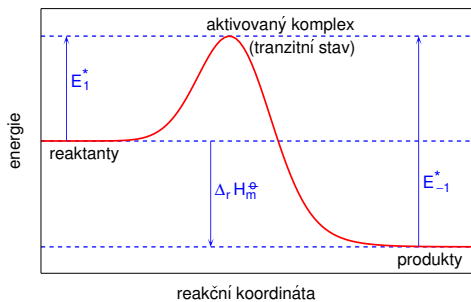
Teorie tranzitního stavu (Eyring): $k = (RT/N_A h) \exp(-[G_m^\ddagger - G_m^{\text{vch}}]/RT)$

Závislost rychlosti reakce na teplotě (Arrhenius)

3/24
k02

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} \quad \Delta_r H_m^\ominus = \text{const} \quad K = K_0 e^{-\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT}} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{A_1 e^{-\frac{E_1^*}{RT}}}{A_2 e^{-\frac{E_2^*}{RT}}} \Rightarrow k = A e^{-\frac{E^*}{RT}}$$

E^* = aktivační energie, A = předexponenciální (frekvenční) faktor



- $\Delta_r H_m^\ominus = E_1^* - E_{-1}^*$
- Typické hodnoty E^* : 50–110 kJ mol⁻¹
- Pravidlo: 1.5–3 × / 10 °C
- Arrheniovské chování též: viskozita, difuzivita, el. vodivost roztoků a tavenin
- Rozměr r . koordináty = hmotnost^{1/2} délka

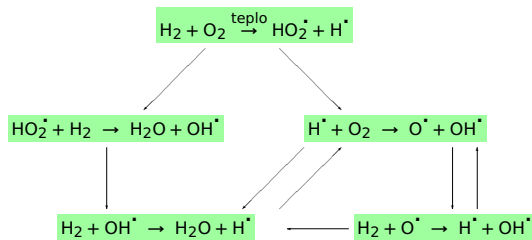
Kinetická teorie plynů (Boltzmann): $k = 2N_A \sigma (RT/\pi M)^{1/2} \exp(-E^*/RT)$

Reakční mechanismy

4/24
k02

Není-li reakce elementární, pak je sledem elementárních reakcí. Tomuto sledu říkáme **mechanismus reakce**.

Příklad: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$



radikál A^\cdot
aktivovaná molekula A^* (energeticky bohatá; lokální minimum energie)
aktivovaný komplex (tranzitní stav) AB^\ddagger nebo $AB^\#$ aj. (sedlový bod)

Reakční mechanismy

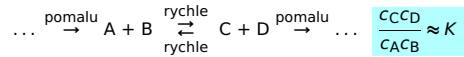
5/24
k02

Při výpočtu se potřebujeme zbavit neznámých nestálých meziproductů.

- princip řídicího děje
hledáme děj, který má rozhodující vliv na rychlost
– nejrychlejší (např. z bočních reakcí)
– nejpomalejší (z následných reakcí)
- princip (Bodensteinův) ustáleného (stacionárního) stavu
koncentrace nestálých meziproductů rychle nabudou ustálených hodnot, které se již mění jen pomalu

$$\text{např.: } A \rightleftharpoons A^* \rightarrow B \quad \frac{dc_{A^*}}{dt} \approx 0$$

- princip předřazené rovnováhy
je-li součástí řetězce reakcí vratná reakce, můžeme spočítat rovnováhu, např.:



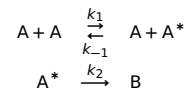
credit: Wikipedia

Lindemannův(-Hinshelwoodův) mechanismus

6/24
k02



V plynné fázi dochází k nepružným srážkám, které aktivují molekuly.



$$c_{A^*} \ll c_A \Rightarrow \text{stacionární stav } \frac{dc_{A^*}}{dt} = 0 \Rightarrow$$

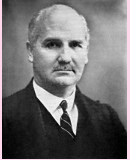
$$-\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_B}{dt} = k_2 \frac{k_1 c_A^2}{k_2 + k_{-1} c_A}$$

z $-dc_A/dt$ i dc_B/dt
vyjde to samé

- $k_{-1} c_A \gg k_2$ (běžné tlaky): $\frac{dc_B}{dt} = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} c_A$ první řád

- $k_{-1} c_A \ll k_2$ (nízké tlaky): $\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A^2$ druhý řád

Např.: cyklopropan \rightarrow propen, $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3^\cdot$
 $\text{CH}_3\text{-N=N-CH}_3$ (dimethyl diazen, azomethan) $\rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{N}_2$



credit: (Lindemann) Wikipedia

Řetězové reakce

7/24
k02

Sled reakcí, při kterých se obnovují reaktivní meziproducty (obv. radikály)

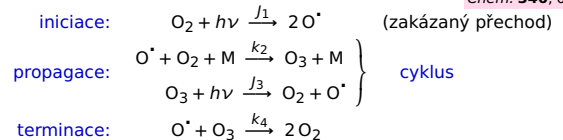
- iniciace (vznik radikálů/ů)
 - tepelná (termická)
 - chemická (peroxydy)
 - fotoiniciace
- propagace (cyklická reakce s obnovou radikálů)
 - s nerozvětveným řetězcem (počet cyklů = kinetická délka řetězce)
 - s rozvětveným řetězcem
- terminace (zánik radikálů/ů)
 - rekombinace
 - reakce (málo reaktivní radikál – inhibice)
 - náraz na stěnu

Řetězové reakce – příklady

8/24
k02

Zjednodušené schéma tvorby ozonu ve stratosféře:

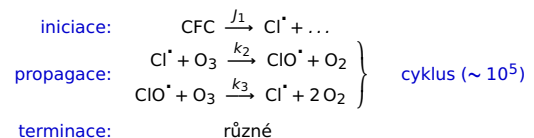
podle Zellner R.: *J. Anal. Chem.* **340**, 627 (1991).



J_1 je velmi malé, lze předpokládat $J_1 k_4 \ll J_3 k_2 [M] \Rightarrow J_1 [\text{O}_2] \ll J_3 [\text{O}_3] \Rightarrow$

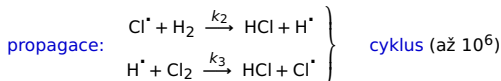
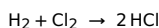
$$[\text{O}_3] = [\text{O}_2] \sqrt{\frac{J_1 k_2 [M]}{J_3 k_4}}$$

Zjednodušené schéma ničení ozonové vrstvy:



Rětežové reakce – příklad (FKCH jen stručně)

9/24
k02



$$\frac{d\text{CHCl}}{d\tau} = k_2\text{Cl}^*\text{CH}_2 + k_3\text{CH}^*\text{Cl}_2 \quad \text{princip ustáleného stavu} \quad 2k_2\sqrt{\frac{k_1}{k_4}}\text{Cl}_2^{1/2}\text{CH}_2$$

Michaelis–Mentenová III

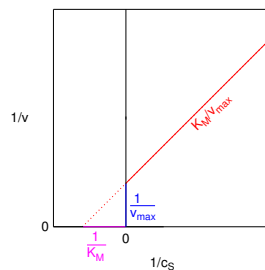
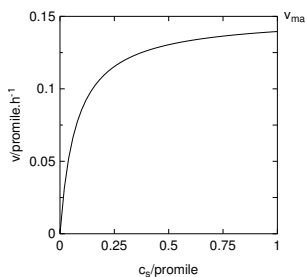
13/24
k02

Rychlost:

$$v = -\frac{dc_S}{d\tau} = v_{\max} \frac{1}{K_M/c_S + 1}$$

Graf je lineární v $(1/c_S, 1/v)$
(Lineweaver & Burk):

$$\frac{1}{v} = \frac{K_M}{v_{\max}} \frac{1}{c_S} + \frac{1}{v_{\max}}$$

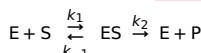


Enzymová katalýza

10/24
k02

Mechanismus Michaelise a Mentenové

E=Enzym, S=Substrát, P=Produkt



princip ustáleného stavu (protože $c_E, c_{ES} \ll c_S$):

$$\frac{dc_{ES}}{d\tau} = k_1c_Ec_S - (k_{-1} + k_2)c_{ES} = 0$$

bilance: $c_E + c_{ES} = c_{E0}$ (2 rov. o 2 neznámých)

Eliminujeme c_E ($\Rightarrow c_{ES}$) a z $\frac{dc_P}{d\tau}$ (nebo $-\frac{dc_S}{d\tau}$):

$$\frac{dc_P}{d\tau} = k_2c_{ES} = k_2 \frac{c_{E0}}{K_M/c_S + 1} = v_{\max} \frac{c_S}{K_M + c_S}$$

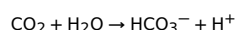
kde $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$ je Michaelisova konstanta, $v_{\max} = k_2c_{E0}$

$c_S \gg K_M \Rightarrow \frac{dc_S}{d\tau} = -v_{\max}$ (0. řád, většina E je ve formě ES)

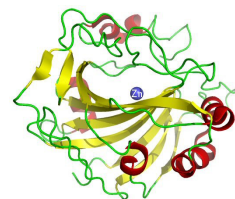
$c_S \ll K_M \Rightarrow \frac{dc_S}{d\tau} = -\frac{v_{\max}}{K_M}c_S$ (1. řád, většina E je ve formě E)

Příklad – karbonická anhydráza

[plot/anhydrase.sh] 14/24
k02



$[\text{CO}_2]/\text{mmol dm}^{-3}$	$v/\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$
1.25	2.78×10^{-5}
2.5	5.00×10^{-5}
5.0	8.33×10^{-5}
20.0	16.7×10^{-5}



credit: chemistry.umeche.maine.edu

$$\tau_{-5} \varepsilon_{-w} p j o w_{-5} - 0 \tau \times 2 5 \varepsilon_{w e w} \lambda \varepsilon_{-w} p j o w_{-5} \tau_{-5} = w y$$

[podle DeVoe, Kistiakowski, JACS 83, 274 (1961)]

Michaelis–Mentenová II

11/24
k02

Experimentálně dostupné: K_M a $v_{\max} = k_2c_{E0}$ (často ne c_{E0} a k_2 zvlášť)

$$\frac{dc_S}{d\tau} = -v_{\max} \frac{1}{K_M/c_S + 1}$$

Integrovaný tvar

$$K_M \ln \frac{c_{S0}}{c_S} + c_{S0} - c_S = v_{\max} \tau$$

☹️ neexistuje vyjádření $c_S(\tau)$ (pomocí elementárních funkcí) – nutno numericky



credits: pitt.edu, Wikipedia



Aktivita enzymu

15/24
k02

Jednotka pro **aktivitu enzymu** (množství přeměněné látky za jednotku času za daných podmínek):

- SI: katal, 1 kat = 1 mol s^{-1}
- obvyklejší: $\mu\text{mol/min}$ („enzymová jednotka“, U; 1 U = $\frac{1}{60} \mu\text{kat}$)

Specifická aktivita (na 1 hmotnost enzymu)

- SI: $\text{mol s}^{-1} \text{kg}^{-1}$
- $\mu\text{mol min}^{-1} \text{mg}^{-1}$

Moární aktivita (na mol enzymu), *turnover number*

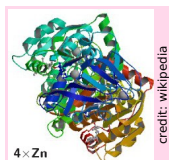
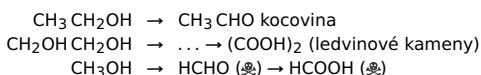
- SI: $\text{mol s}^{-1} \text{mol}^{-1} = \text{s}^{-1}$
- příp. min^{-1}

Odbourávání alkoholu

12/24
k02

Alkohol dehydrogenáza, různé druhy, u lidí obsahuje Zn
V játrech a okolo žaludku

Oxidace dále pokračuje na kyseliny až $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$



credit: wikipedia

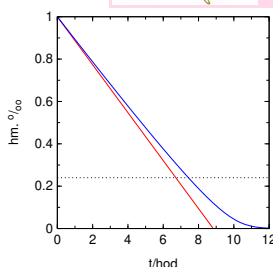
Příklad. Za jak dlouho klesne obsah alkoholu z $c_{S0} = 1 \text{ hm. } \%$ na $c_S = 0.24 \text{ hm. } \%$?

Data: $v_{\max} = 0.12 \text{ g L}^{-1} \text{ hod}^{-1}$,
 $K_M = 0.06 \text{ g L}^{-1}$

$\rho_{\text{krev}} = 1.06 \text{ g cm}^{-3} \Rightarrow 1 \text{ hm. } \% = 1.06 \text{ g L}^{-1}$

$$0. \text{ řád: } t = \frac{c_{S0} - c_S}{v_{\max}} = \frac{(1 - 0.24) \times 1.06}{0.12} \text{ h} = 6.7 \text{ h}$$

$$\text{Přesněji: } \tau = \frac{K_M \ln \frac{c_{S0}}{c_S} + c_{S0} - c_S}{v_{\max}} = 7.4 \text{ h}$$



Jiná data: $K_M = 0.02\text{--}0.05 \text{ g L}^{-1}$, nutný i model absorpce v těle!

Zmatení jazyků aneb jednotky

16/24
k02

„Zakázané“ leč používané jednotky:

- $1 \text{ M} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ (pro molární koncentraci), občas m
- $1 \text{ m} = 1 \text{ mol kg}^{-1}$ (pro molalitu)
- 1 Da (dalton) = $1 \text{ u} = \frac{1}{12} m(^{12}\text{C})$ (atomová hm. jednotka) $\hat{=}$ g mol^{-1}
dř. používaná amu se poněkud liší (a má různé verze)
- $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m} = 0.1 \text{ nm} = 100 \text{ pm}$
- $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 0.1 \text{ MPa}$
- $1 \text{ cal}_{\text{th}} = 4.184 \text{ J}$ (termochemická kalorie, chemie, chem. fyzika)
- $1 \text{ cal}_{\text{it}} = 4.1868 \text{ J}$ („mezinárodní“ nebo IAPWS kalorie, fyzika, technika)
- $1 \text{ cal}_{\text{UN}} = 4.182 \text{ J}$ (potravinový)

Příklad. $1 \mu\text{g}$ enzymu o molární hmotnosti 40 kDa katalyzuje reakci za velkého přebytku substrátu. Reaguje $6 \mu\text{mol}$ substrátu/min.

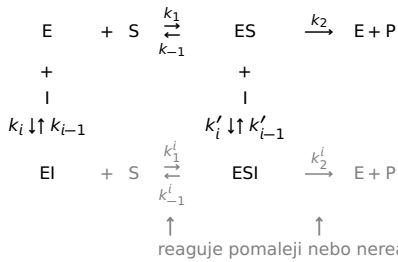
- Vypočítejte molární aktivitu enzymu v jednotkách s^{-1} .
- Jak je asi takový enzym veliký? Výsledek uveďte v \AA !

4000 s⁻¹, 50 Å = 5 nm (průměr koule)

Inhibice 17/24 k02

- reverzibilní
- irreverzibilní

Reverzibilní inhibice: inhibitor se váže nekovalentními interakcemi (vodíkové vazby ap.), ovlivňuje rychlost



Irreverzibilní inhibice: „katalytický jed“, inhibitor se váže obv. kovalentně, vzniká neaktivní komplex EI* (zpravidla přes EI, příp. ESI).

Reverzibilní inhibice: něco matematiky 21/24 k02

bilance + předrovnávka ⇒

$$\begin{aligned}
 C_{E0} &= C_E + C_{EI} + C_{ES} + C_{ESI} \\
 &= \left(1 + \frac{C_{EI}}{C_E}\right) C_E + \left(1 + \frac{C_{ESI}}{C_{ES}}\right) C_{ES} \\
 &= \left(1 + \frac{k_i}{k_{i-1}} c_I\right) C_E + \left(1 + \frac{k'_i}{k'_{i-1}} c_I\right) C_{ES} \\
 &\equiv \alpha C_E + \alpha' C_{ES}
 \end{aligned}$$

princip ustáleného stavu ⇒

$$0 = k_1 C_E C_S - (k_{-1} + k_2) C_{ES}$$

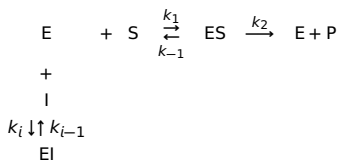
po dosazení (stejně jako bez inhibice):

$$v = \frac{dC_P}{dt} = k_2 C_{ES} = k_2 \frac{C_{E0} C_S}{\alpha \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} C_S + \alpha'}$$

Lineweaver-Burk:

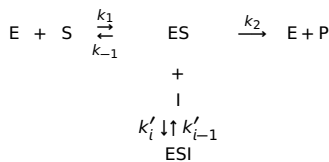
$$\frac{1}{v} = \frac{\alpha K_M}{V_{max}} \frac{1}{C_S} + \frac{\alpha'}{V_{max}}$$

Kompetitivní reverzibilní inhibice 18/24 k02



Inhibitor se váže na stejné místo jako substrát – „soutěží“ o enzym

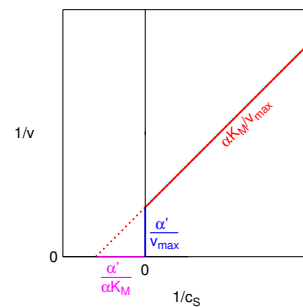
Akompetitivní (antikompetitivní) reverzibilní inhibice



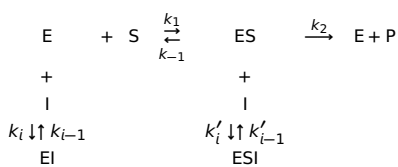
(uncompetitive) – inhibitor se váže na komplex enzym-substrát

Reverzibilní inhibice: Lineweaver-Burk 22/24 k02

$$\frac{1}{v} = \frac{\alpha K_M}{V_{max}} \frac{1}{C_S} + \frac{\alpha'}{V_{max}}, \quad \alpha = 1 + \frac{k_i}{k_{i-1}} c_I, \quad \alpha' = 1 + \frac{k'_i}{k'_{i-1}} c_I$$



Smišená (nekompetitivní) reverzibilní inhibice 19/24 k02

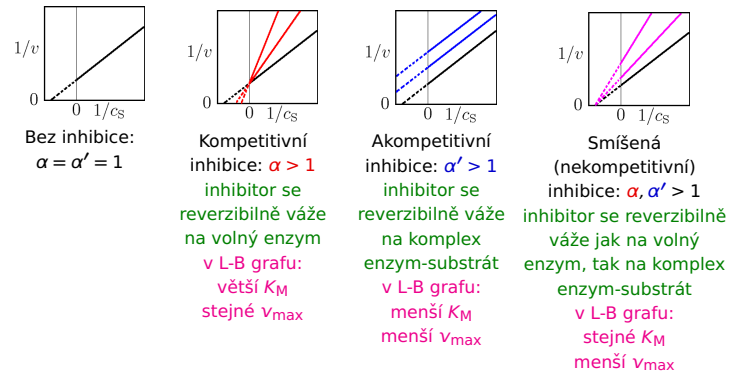


Smišená inhibice: inhibitor se váže k E i ES

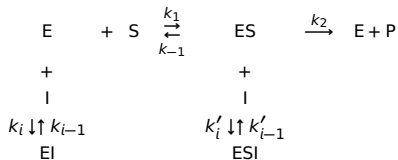
Čistá nekompetitivní inhibice: inhibitor se váže na jiné místo než substrát, $k_i = k'_i$, $k_{i-1} = k'_{i-1}$

Reverzibilní inhibice - shrnutí 23/24 k02

$$\frac{1}{v} = \frac{\alpha K_M}{V_{max}} \frac{1}{C_S} + \frac{\alpha'}{V_{max}}, \quad \alpha = 1 + \frac{k_i}{k_{i-1}} c_I, \quad \alpha' = 1 + \frac{k'_i}{k'_{i-1}} c_I$$



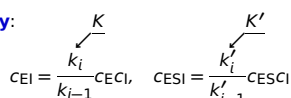
Reverzibilní inhibice: něco matematiky 20/24 k02



princip ustáleného stavu:

$$\frac{dC_{ES}}{dt} = k_1 C_E C_S - (k_{-1} + k_2) C_{ES} - k'_i C_I C_{ES} + k'_{i-1} C_{ESI} = 0$$

princip předrovnávky:



bilance: $C_E + C_{EI} + C_{ES} + C_{ESI} = C_{E0}$

předpokládáme, že $c_I \gg c_E$, tj. známe $c_I \approx c_{I0}$ (neprovádíme bilanci)

Fotochemické reakce 24/24 k02

Energie fotonu = $h\nu$ = zdroj energie reakce

Planckova konstanta: $h = 6.62607 \times 10^{-34}$ Js

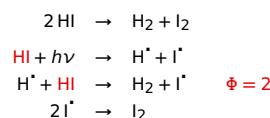
Kmitočet ν , vlnočet $\tilde{\nu} = 1/\lambda$, vlnová délka λ . Platí:

$$c = \lambda \nu$$

Kvantový výtěžek reakce

$$\Phi = \frac{\text{počet zreagovaných molekul výchozí látky}}{\text{počet absorbovaných fotonů}}$$

U řetězového průběhu $\Phi > 1$. Příklad:



Příklad. Kolik HI se rozloží absorpcí energie 100 J ve formě fotonů o vlnové délce 254 nm?

```

r>! Planckova konstanta
r>h
6.6260701e-34 [J s]
r>! rychlost svetla
r>c
2.9979246e+08 [m s-1]
r>! Avogadrova konstanta
r>NA
6.0221408e+23 [mol-1]
r>! vlnova delka
r>lambda=254[nm]
2.54e-07 [m]
r>! energie fotonu
r>E=h*c/Lambda
7.820653e-19 [J]
r>! pocet fotonu
r>Nnu=100[J]/E
1.2786656e+20
r>! pocet rozlozenych HI
r>NHI=2*Nnu
2.5573312e+20
r>! latkove mnozství HI
r>nHI=NHI/NA
0.00042465484 [mol]
r>
    
```