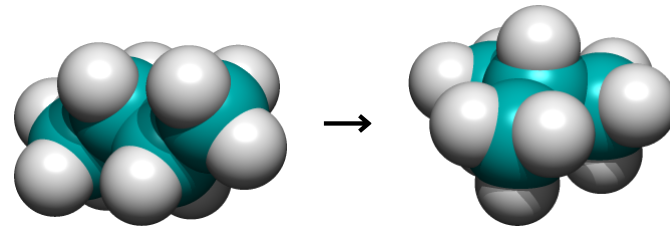
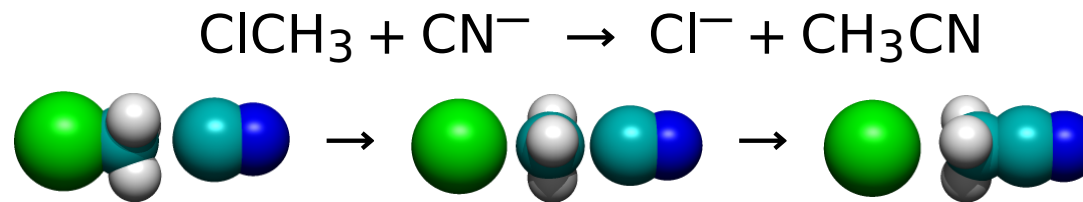


stechiometrický zápis vystihuje mechanismus ($\text{Cl}^\bullet + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}^\bullet$)

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



- reakce bimolekulární (srážka; nejobvyklejší typ)



- reakce trimolekulární



(N_2 odnáší přebytečnou energii)

(Hyper)plocha potenciální energie

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

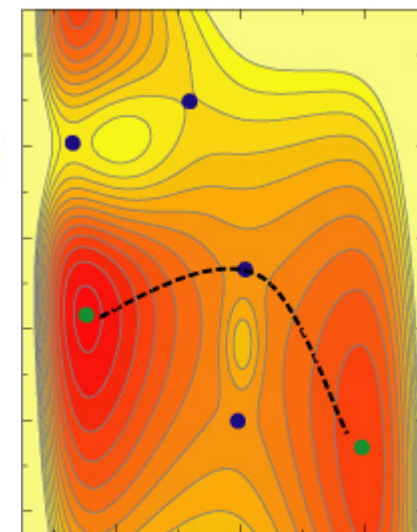
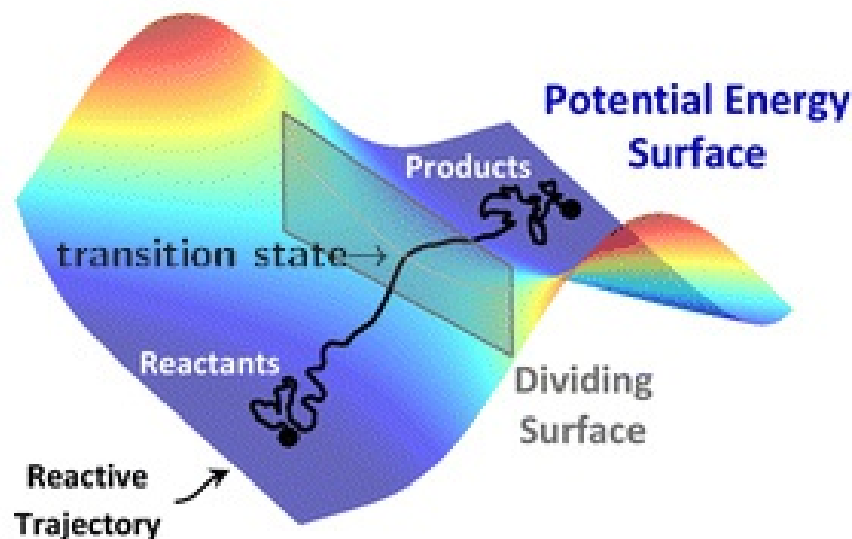


potential energy surface (PES)

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**



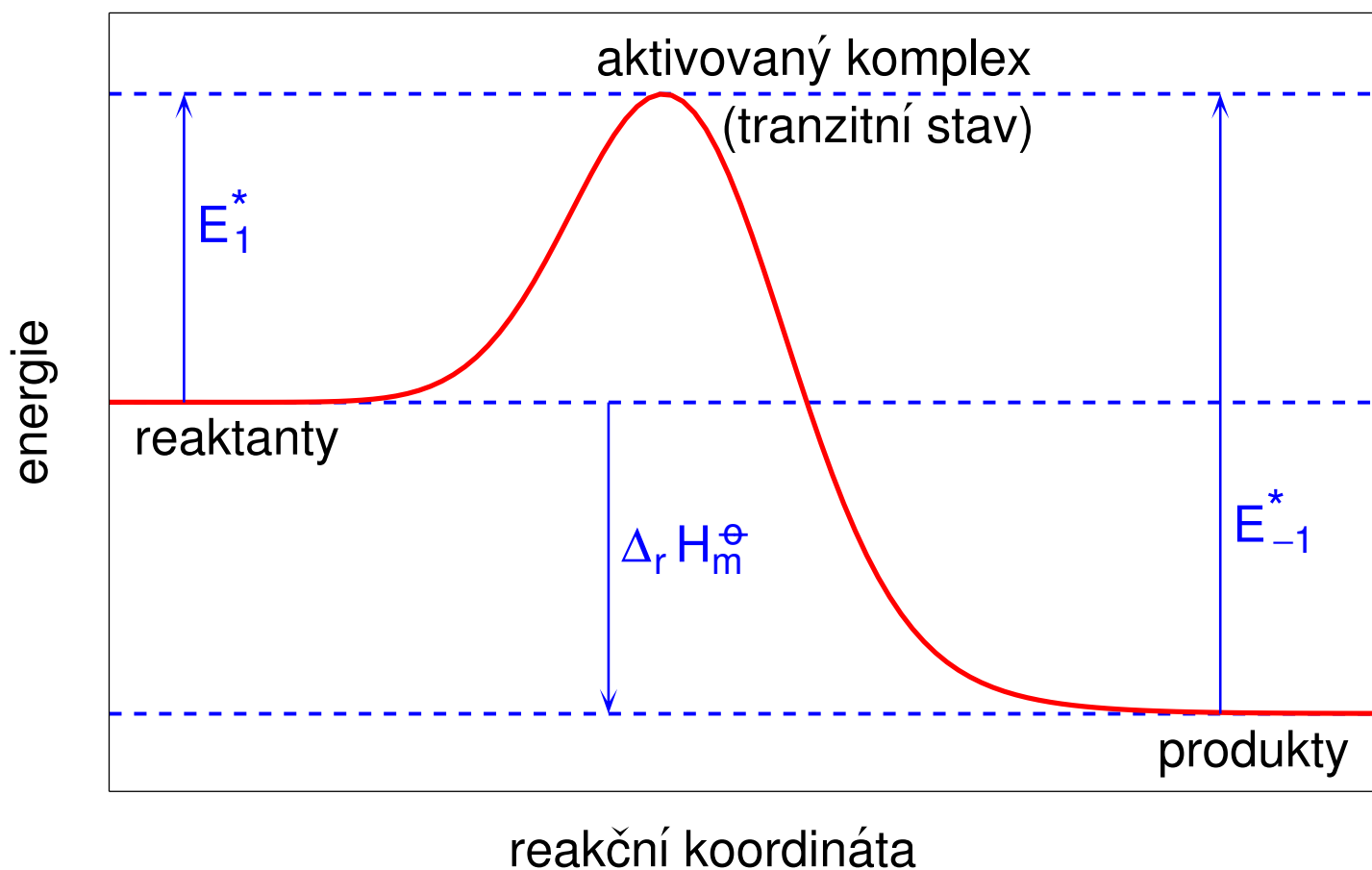
● Minima
● Saddle Points

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

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

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

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

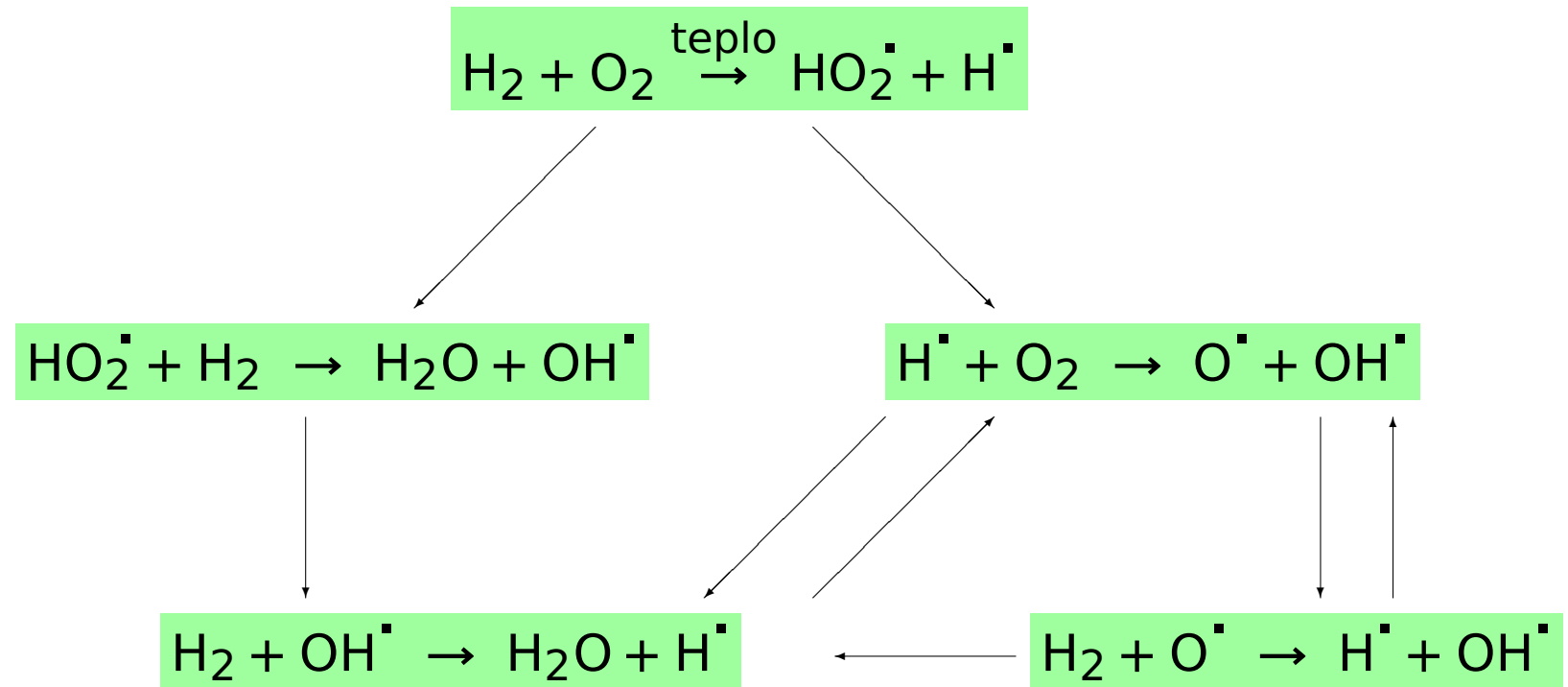


- $\Delta_r H_m^\ominus = E_1^* - E_{-1}^*$
- Typické hodnoty E^* : 50–110 kJ mol⁻¹
- Pravidlo: 1.5–3× / 10 °C
- Arrheniovské chování též: vizkozita, difuzivita, el. vodivost roztoků a tavenin
- Rozměr r. koordináty = hmotnost^{1/2} délka

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

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

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



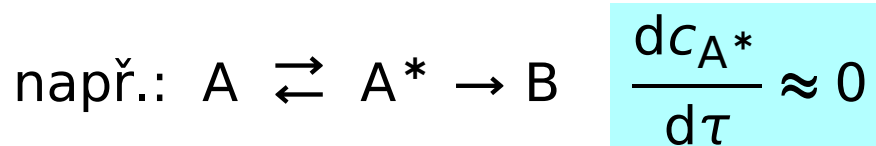
radikál A^\bullet

aktivovaná molekula A^* (energeticky bohatá; lokální minimum energie)

aktivovaný komplex (tranzitní stav) AB^\ddagger nebo $\text{AB}^\#$ aj. (sedlový bod)

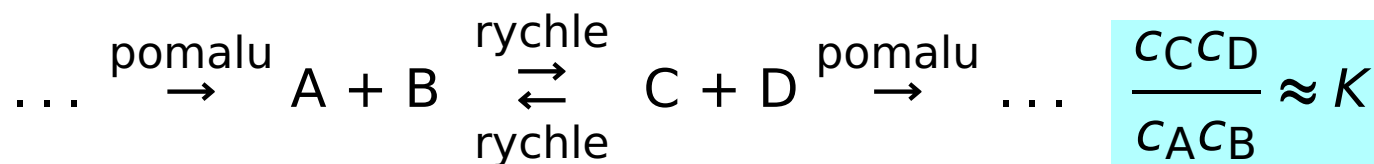
Při výpočtu se potřebujeme zbavit neznámých nestálých meziproductů.

- 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



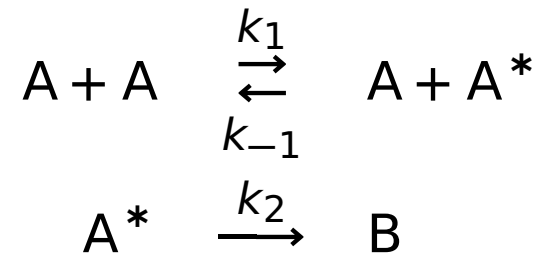
credit: Wikipedia

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





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



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

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

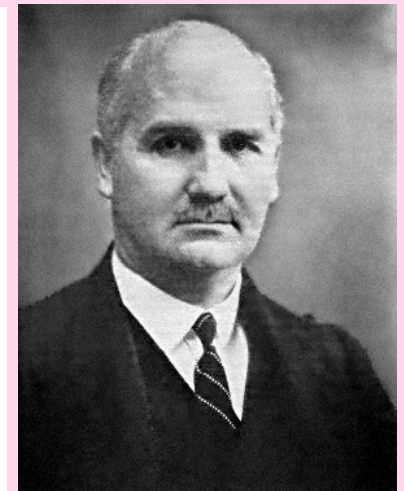
● $k_{-1} c_A \gg k_2$ (běžné tlaky): $\frac{dc_B}{d\tau} = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} c_A$ první řád

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

Např.: cyklopropan \rightarrow propen, $N_2O_5 \rightarrow NO_2 + NO_3$

$CH_3-N=N-CH_3$ (dimethyl diazen, azomethan) $\rightarrow C_2H_6 + N_2$

z $-dc_A/d\tau$ i $dc_B/d\tau$
vyjde to samé



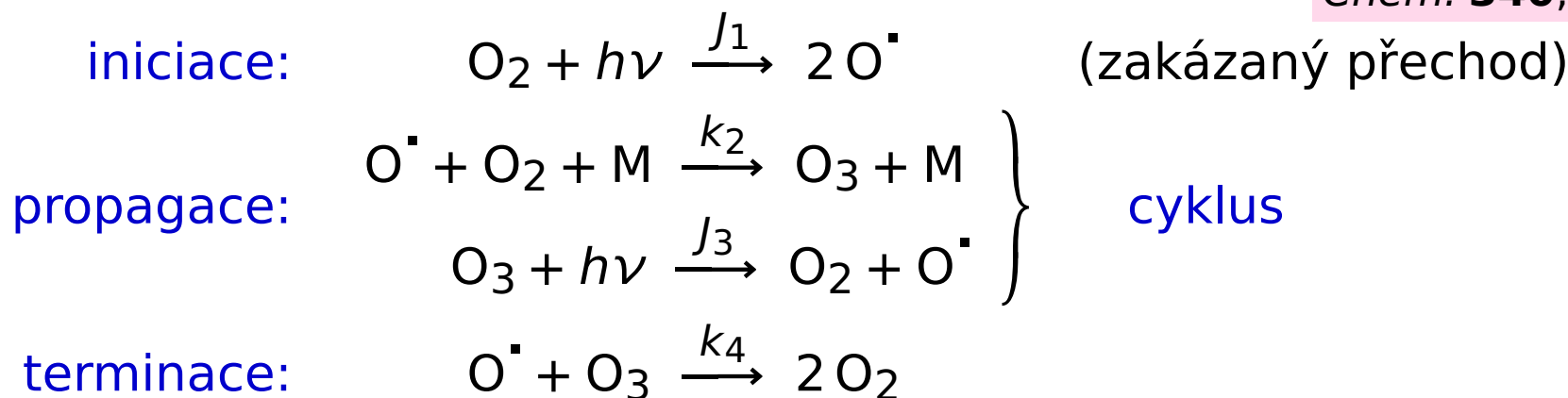
credit: (Lindemann) Wikipedia

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

- iniciace (vznik radikálu/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 radikálu/ů)
 - rekombinace
 - reakce (málo reaktivní radikál – inhibice)
 - náraz na stěnu

Zjednodušené schéma tvorby ozonu ve stratosféře:

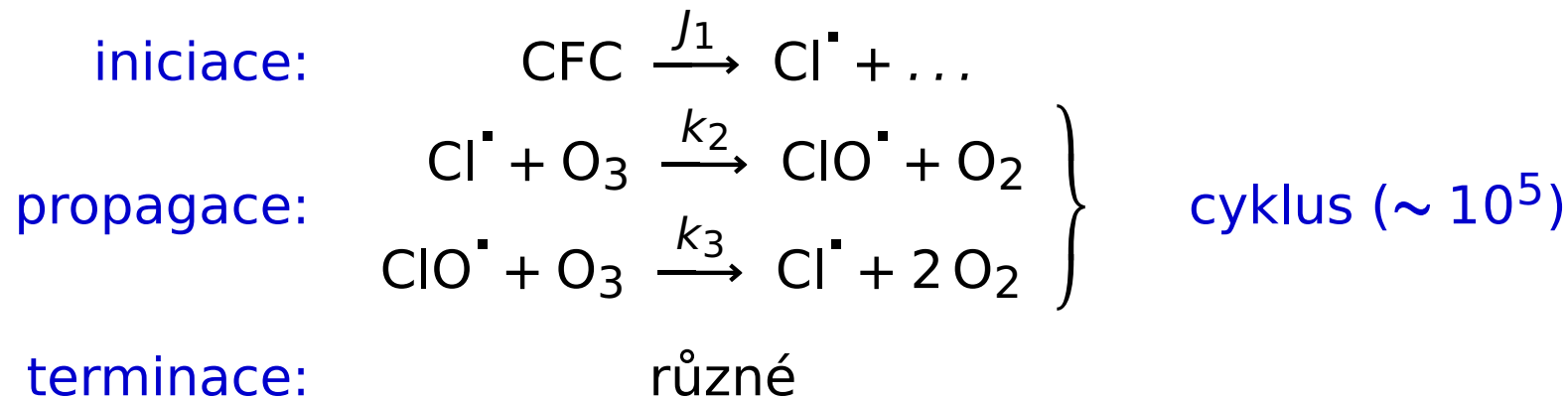
podle Zellner R.: *J. Anal. Chem.* **340**, 627 (1991).

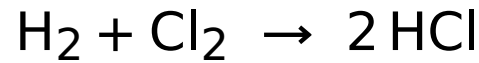


J_1 je velmi malé, lze předpokládat $J_1 k_4 \ll J_3 k_2 [M] \Rightarrow J_1 [O_2] \ll J_3 [O_3] \Rightarrow$

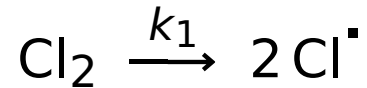
$$[O_3] = [O_2] \sqrt{\frac{J_1 k_2 [M]}{J_3 k_4}}$$

Zjednodušené schéma ničení ozonové vrstvy:

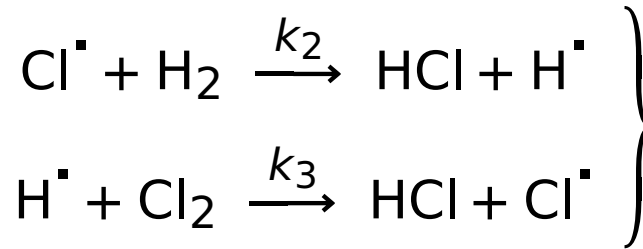




iniciace:

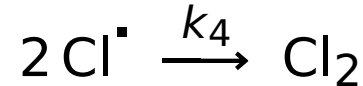


propagace:



cyklus (až 10^6)

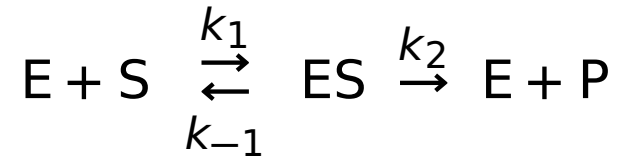
terminace:



$$\frac{dc_{\text{HCl}}}{d\tau} = k_2 c_{\text{Cl}^\bullet} c_{\text{H}_2} + k_3 c_{\text{H}^\bullet} c_{\text{Cl}_2} \stackrel{\text{princip ustáleného stavu}}{=} 2k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} c_{\text{Cl}_2}^{1/2} c_{\text{H}_2}$$

Mechanismus Michaelise a Mentenové

E=Enzym, S=Substrát, P=Produkt



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

$$\frac{dc_{ES}}{d\tau} = k_1 c_E c_S - (k_{-1} + k_2) c_{ES} = 0$$

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

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

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

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

● $c_S \gg K_M \Rightarrow \frac{dc_S}{d\tau} = -v_{\max}$ (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)

Experimentálně dostupné: K_M a $v_{\max} = k_2 c_{E0}$ (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

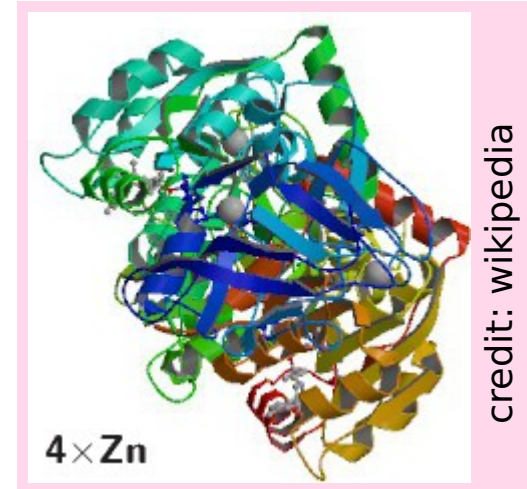


credits: pitt.edu, Wikipedie



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

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



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

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

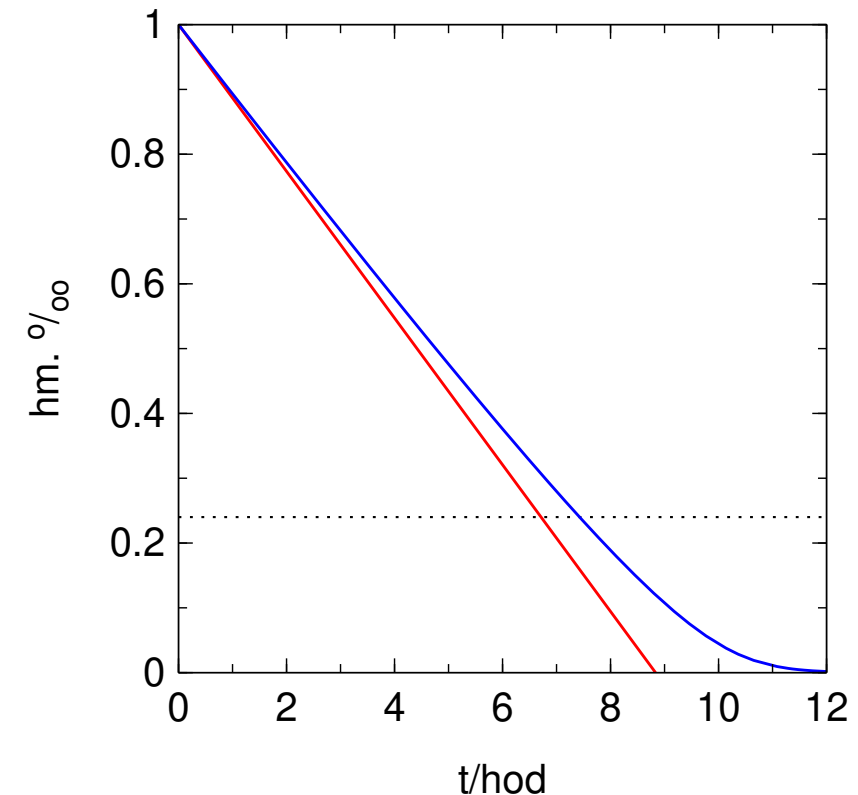
$$K_M = 0.06 \text{ g L}^{-1}$$

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

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

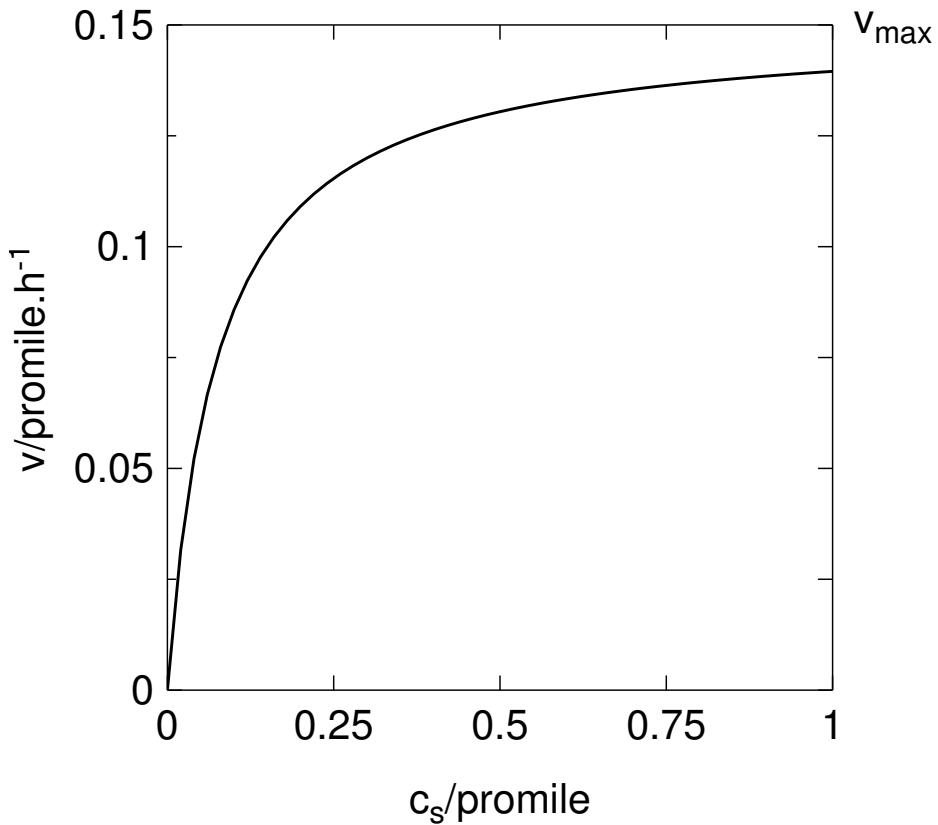
$$\text{Přesněji: } \tau = \frac{K_M \ln \frac{c_{S0}}{c_S} + c_{S0} - c_S}{v_{\text{max}}} = 7.4 \text{ h}$$

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



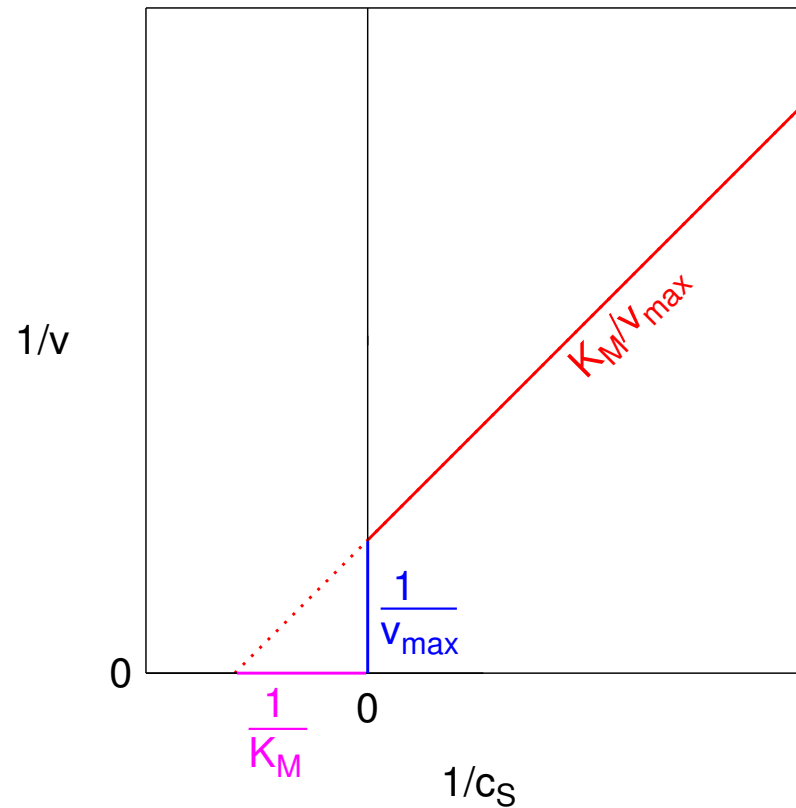
Rychlost:

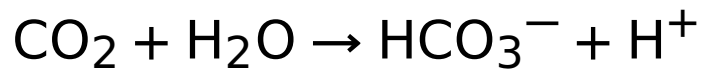
$$v = -\frac{dc_S}{d\tau} = v_{\max} \frac{1}{K_M/c_S + 1}$$



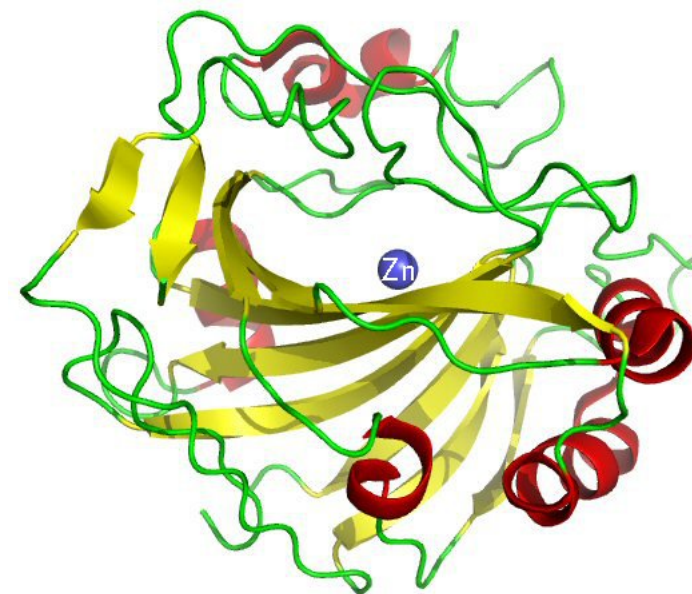
Graf je lineární v ($1/c_S, 1/v$)
(Lineweaver & Burk):

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





$[\text{CO}_2]/\text{mmol dm}^{-3}$	$v/\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$
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

$$K_M = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}, v_{\max} = 25 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

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

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

● SI: katal, $1 \text{ kat} = 1 \text{ mol s}^{-1}$

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

Specifická aktivita (na 1 hmotnost enzymu)

● SI: $\text{mol s}^{-1} \text{ kg}^{-1}$

● $\mu\text{mol min}^{-1} \text{ mg}^{-1}$

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

● SI: $\text{mol s}^{-1} \text{ mol}^{-1} = \text{s}^{-1}$

● příp. min^{-1}

„Zakázané“ leč používané jednotky:

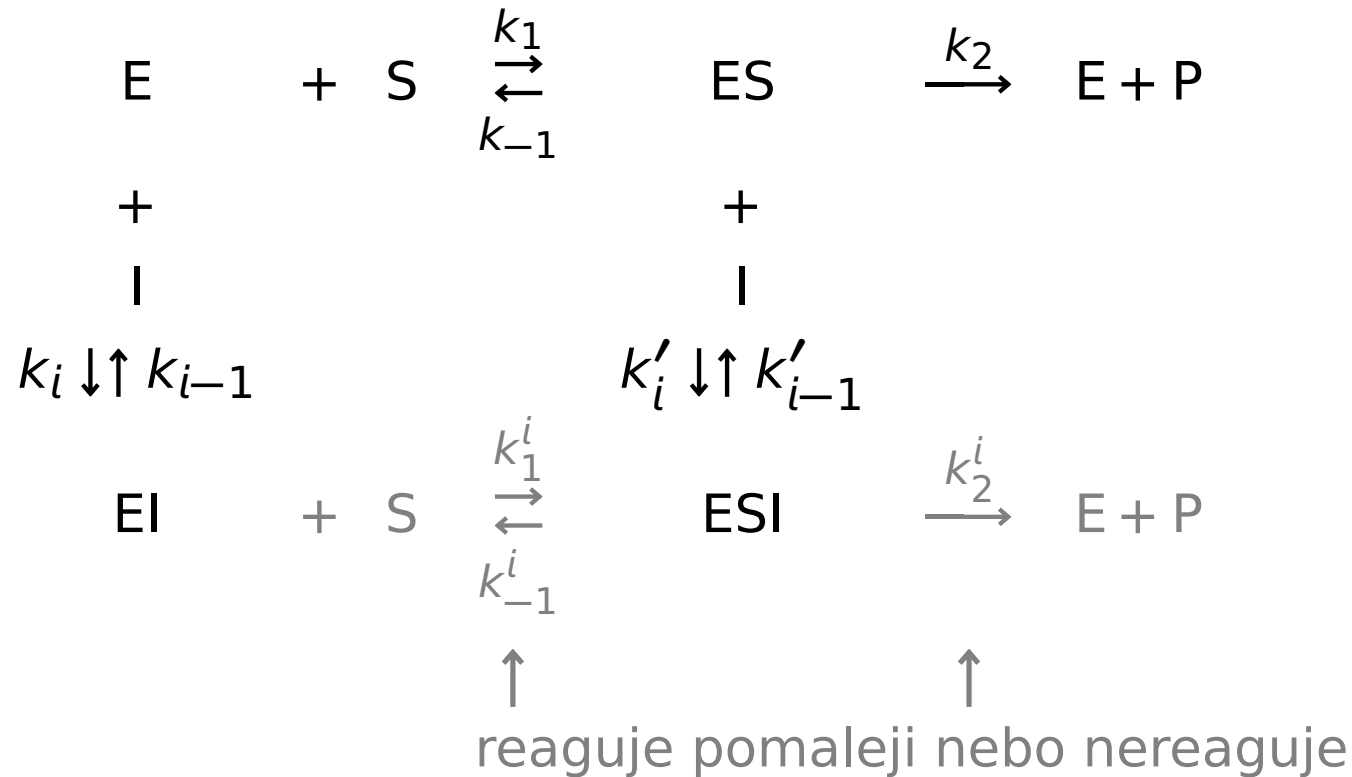
- $1 \text{ M} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ (pro molární koncentraci), občas m
- $1 \text{ m} = 1 \text{ mol kg}^{-1}$ (pro molalitu)
- $1 \text{ Da (dalton)} = 1 \text{ u} = \frac{1}{12} m(^{12}\text{C})$ (atomová hm. jednotka) $\hat{=}$ g mol^{-1}
dř. používaná amu se poněkud liší (a má různé verze)
-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

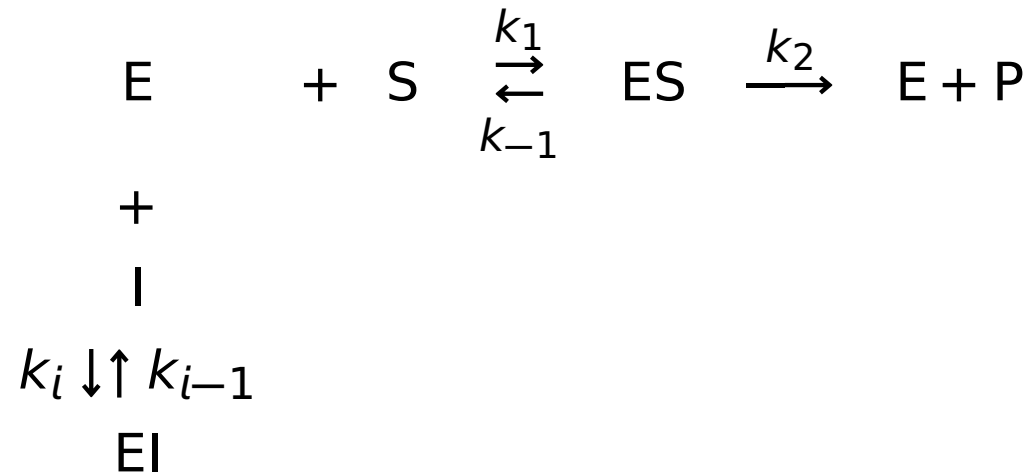
- Vypočtete molární aktivitu enzymu v jednotkách s^{-1} .
- Jak je asi takový enzym veliký? Výsledek uveďte v \AA !

- reverzibilní
- irreverzibilní

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

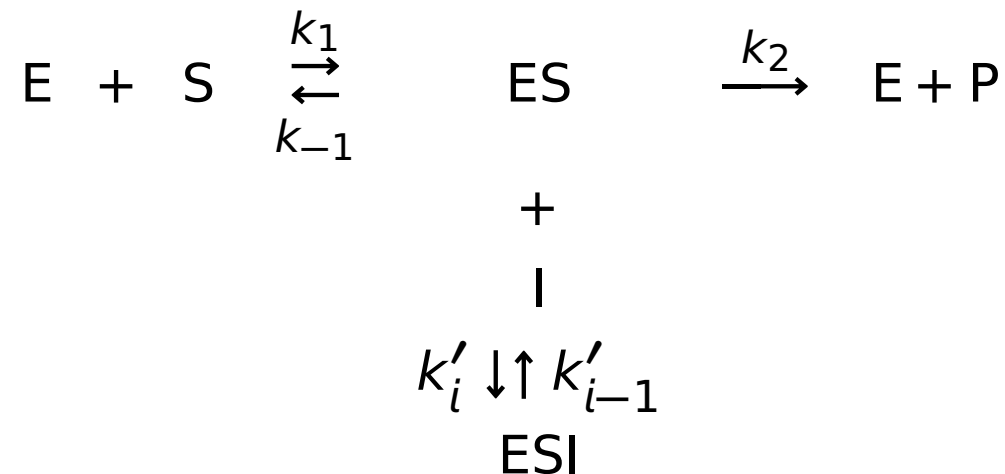


Irreverzibilní inhibice: „katalytický jed“, inhibitor se váže obv. kovalentně, vzniká neaktivní komplex EI* (zpravidla přes EI, příp. ESI).

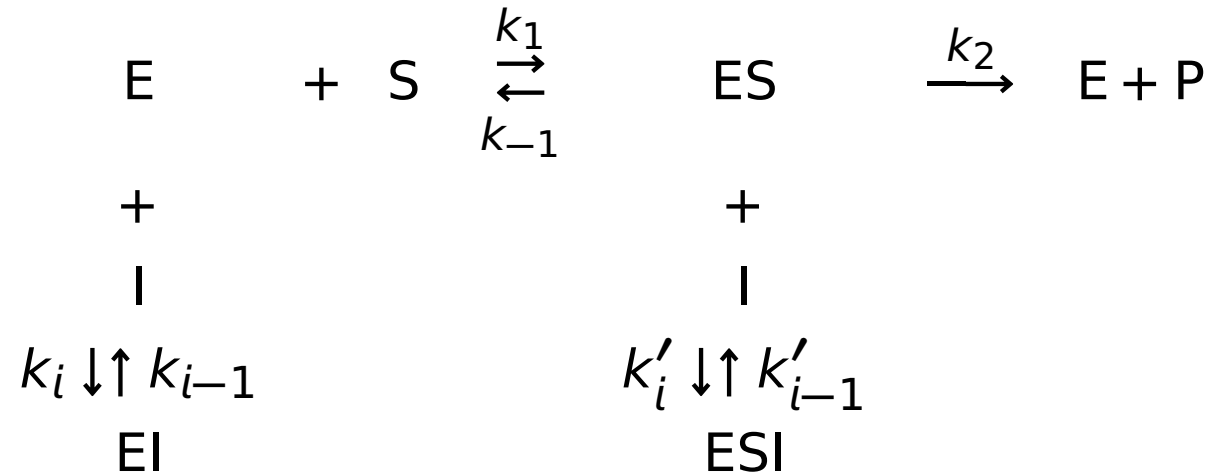


Inhibitor se váže na stejné místo jako substrát – „soutěží“ o enzym

Akompetitivní (antikompetitivní) reverzibilní inhibice

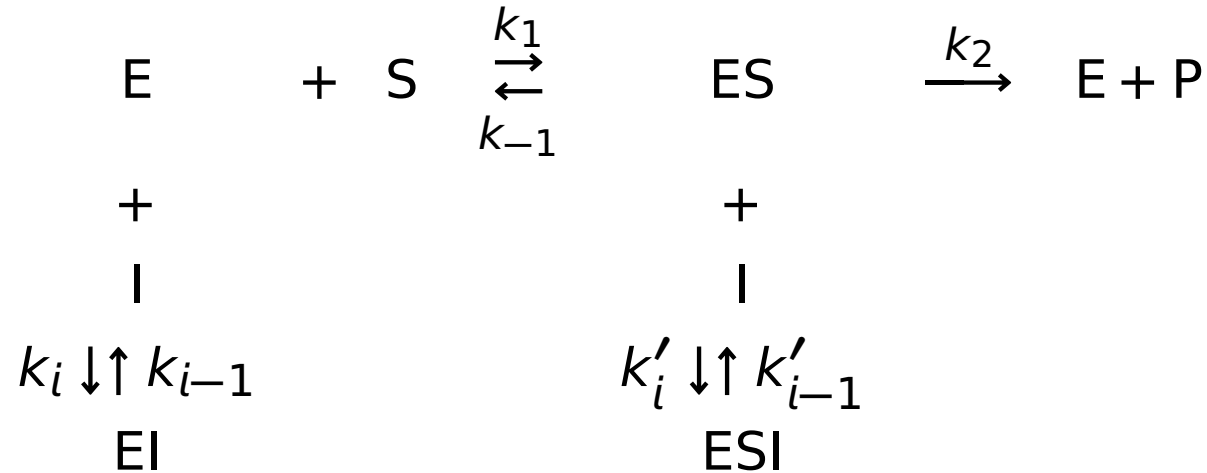


(*uncompetitive*) – inhibitor se váže na komplex enzym-substrát



Smíšená inhibice: inhibitor se váže k E i ES

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



princip ustáleného stavu:

$$\frac{dc_{ES}}{d\tau} = k_1 c_E c_S - (k_{-1} + k_2) c_{ES} - k'_i c_I c_{ES} + k'_{i-1} c_{ESI} = 0$$

princip předrovnáhy:

$$c_{EI} = \frac{k_i}{k_{i-1}} c_E c_I, \quad c_{ESI} = \frac{k'_i}{k'_{i-1}} c_E c_I$$

balance: $c_E + c_{EI} + c_{ES} + c_{ESI} = c_{E0}$

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

balance + předrovnováha \Rightarrow

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

princip ustáleného stavu \Rightarrow

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

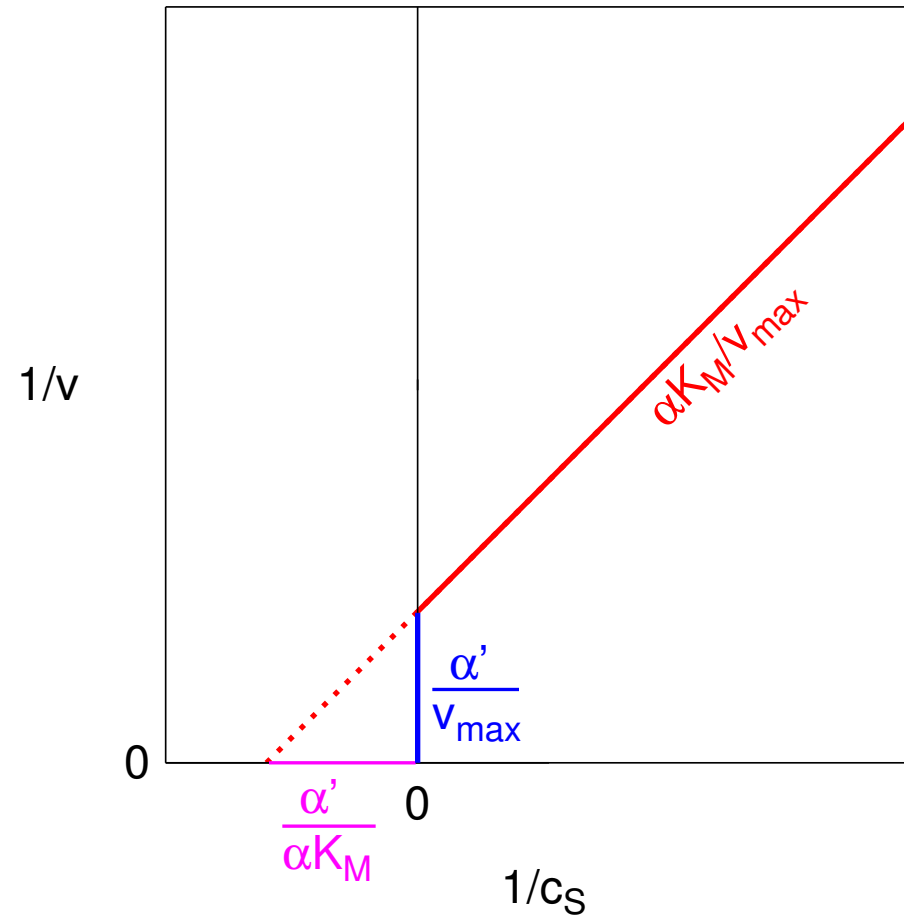
po dosazení (stejně jako bez inhibice):

$$v = \frac{dc_P}{d\tau} = k_2 C_{ES} = k_2 \frac{C_{E0}}{\alpha \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \frac{1}{C_S} + \alpha'} = v_{\max} \frac{1}{\alpha K_M / C_S + \alpha'}$$

Lineweaver–Burk:

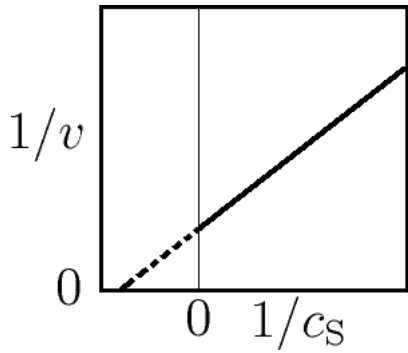
$$\frac{1}{v} = \frac{\alpha K_M}{v_{\max}} \frac{1}{C_S} + \frac{\alpha'}{v_{\max}}$$

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

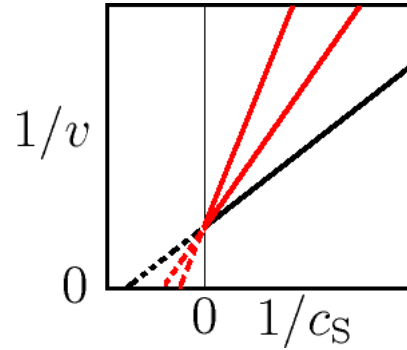


$$\frac{1}{v} = \frac{\alpha K_M}{v_{\max}} \frac{1}{c_S} + \frac{\alpha'}{v_{\max}}$$

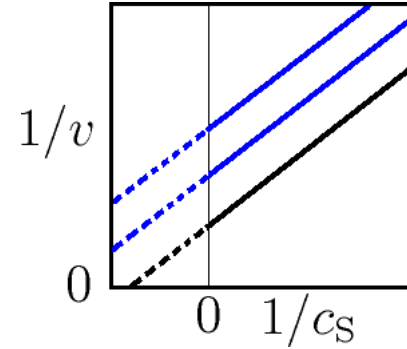
$$\alpha = 1 + \frac{k_i}{k_{i-1}} c_I, \quad \alpha' = 1 + \frac{k'_i}{k'_{i-1}} c_I$$



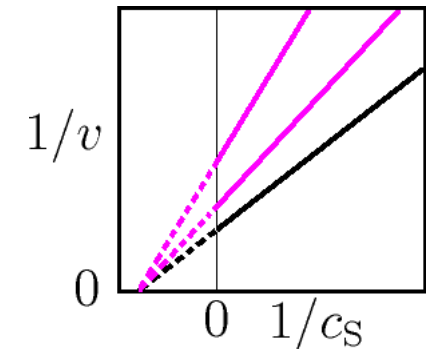
Bez inhibice:
 $\alpha = \alpha' = 1$



Kompetitivní
inhibice: $\alpha > 1$
inhibitor se
reverzibilně váže
na volný enzym
v L-B grafu:
větší K_M
stejně v_{\max}



Akompetitivní
inhibice: $\alpha' > 1$
inhibitor se
reverzibilně váže
na komplex
enzym-substrát
v L-B grafu:
menší K_M
menší v_{\max}



Smíšená
(nekompetitivní)
inhibice: $\alpha, \alpha' > 1$
inhibitor se reverzibilně
váže jak na volný
enzym, tak na komplex
enzym-substrát
v L-B grafu:
stejně K_M
menší v_{\max}

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

Planckova konstanta: $h = 6.62607 \times 10^{-34} \text{ J s}$

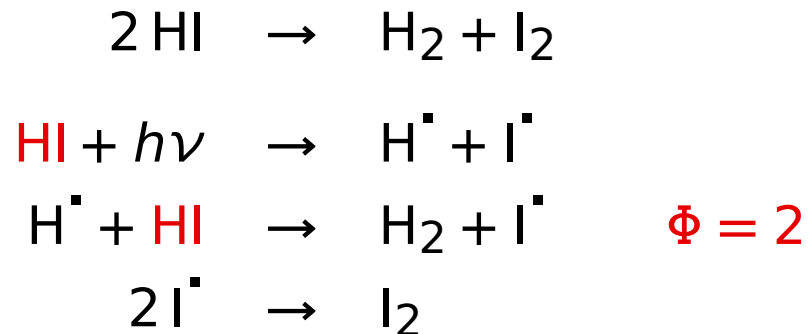
Kmitočet ν , vlnočet $\tilde{\nu} = 1/\lambda$, vlnová délka λ . Platí:

$$c = \lambda \nu .$$

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>Enu=h*c/lambda
  7.820653e-19 [J]
r>! pocet fotonu
r>Nnu=100[J]/Enu
  1.2786656e+20
r>! pocet rozlozenych HI
r>NHI=2*Nnu
  2.5573312e+20
r>! latkove mnozstvi HI
r>nHI=NHI/NA
  0.00042465484 [mol]
r>■
```