

Курс лекций по энзимологии

- Лектор
- Шумянцева Виктория Васильевна, д.б.н.
профессор кафедры биохимии МБФ
РНИМУ им. Н.И. Пирогова,
- Зав. лабораторией биоэлектрохимии
ИБМХ им. В.Н. Ореховича (кор. Б, ком.
354)
- 8 499 246 5820

Основные вопросы по 2-й лекции

- 1. Закон действующих масс. Скорость и константа скорости химической реакции.
- 2. Молекулярность реакций.
- 3. Порядок реакций.
- 4. Определение порядка реакции (зависимость скорости от концентрации реагента). Графический способ определения порядка реакции.
- 5. Начальная скорость. Графики.
- 6. Способы выражения концентрации растворов.
- Размерность констант скорости для реакций различных порядков

Лекция 3.

- Единицы измерения скорости и константы скорости химических реакций. Экспериментальный расчет константы скорости мономолекулярной и бимолекулярной реакции.
Определение порядка реакции.

Различные формы уравнения скорости первого порядка

- В дифференциальной форме уравнение для скорости первого порядка
- $V = -dA/dt = k[A]$
- Размерность скорости
- моль/л с, моль/л мин

Интегрирование этого выражения дает $-\ln [A]=kt+C$,

- Принимая граничные условия для величин концентрации A (A_0 и A) и времени (t и t_0), т.е.
- $-\ln[A]_{A_0}^A = kt - kt_0 + C$
- $\ln A_0/A = kt$,
- где A_0 - начальная концентрация,
- A - концентрация в момент времени t
- Переход от натуральных логарифмов к десятичным дает
- $2,303 \lg A_0/A = kt$

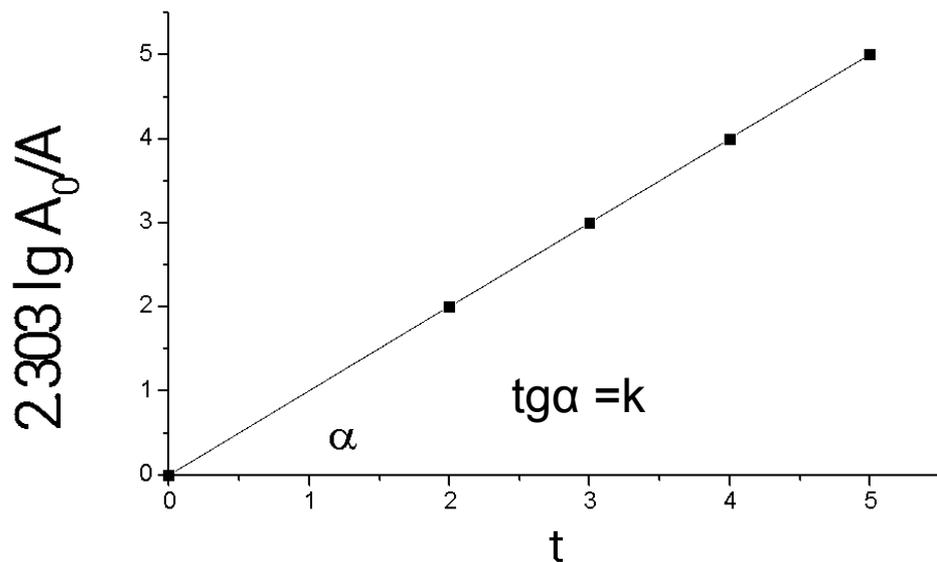
Уравнение скорости первого порядка в интегральной форме

$$2,303 \lg A_0/A = kt$$

$$\text{или } \lg A_0/A = 0,434 kt$$

(если разделить обе части уравнения на 2,303)

- Зависимость \lg концентрации A_0/A от времени для реакции первого порядка



По оси ординат $2,303 \lg A_0/A$

Размерность константы мономолекулярной реакции первого порядка

- $V = k[A]$
- V размерность (моль/л с, моль/л мин)
- $[A]$ размерность моль/л
- k размерность с^{-1} , мин^{-1}

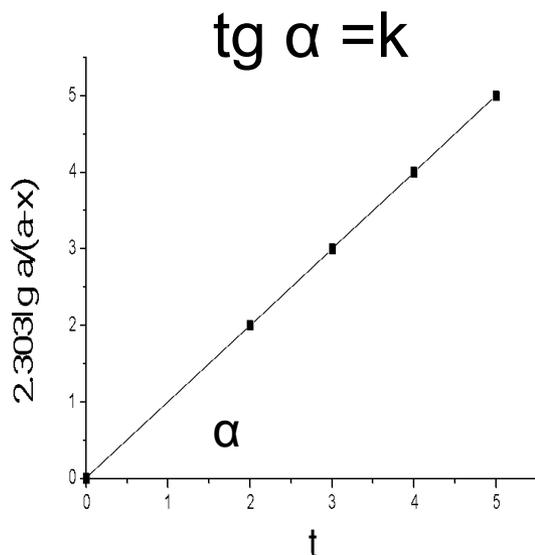
Экспериментальное определение параметров реакции

- Часто кинетические измерения гораздо проще провести для **образования продукта**, чем для исчезновения реагента (субстрата).
- Например, при термическом декарбоксилировании дикарбоновой кислоты происходит выделение CO_2
- $\text{HOOC-CH}(\text{NH}_2)\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-COOH} = \text{CO}_2$
- $+ \text{HOOC-CH}(\text{NH}_2)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

- За реакцией можно следить, измеряя скорость выделения CO_2
- Если мы обозначим исходную концентрацию дикарбоновой кислоты через a , а количество CO_2 , выделяющееся за время t , через x , то количество дикарбоновой кислоты, оставшееся ко времени t , должно быть равно $(a-x)$.
- $\ln A_0/A=kt$, или $\ln A_0/(a-x)=kt$,

Кинетические графики для реакции первого порядка в полулогарифмических координатах

- Уравнение скорости первого порядка в интегральной форме ($\ln A_0/A=kt$)
 $2,303 \lg a/(a-x) = kt$
 $\lg a/(a-x) = 0.434 kt$



По оси ординат
 $2,303 \lg a/(a-x)$

$$-\text{tg } \alpha = k$$

На оси ординат отрезок $\ln a$

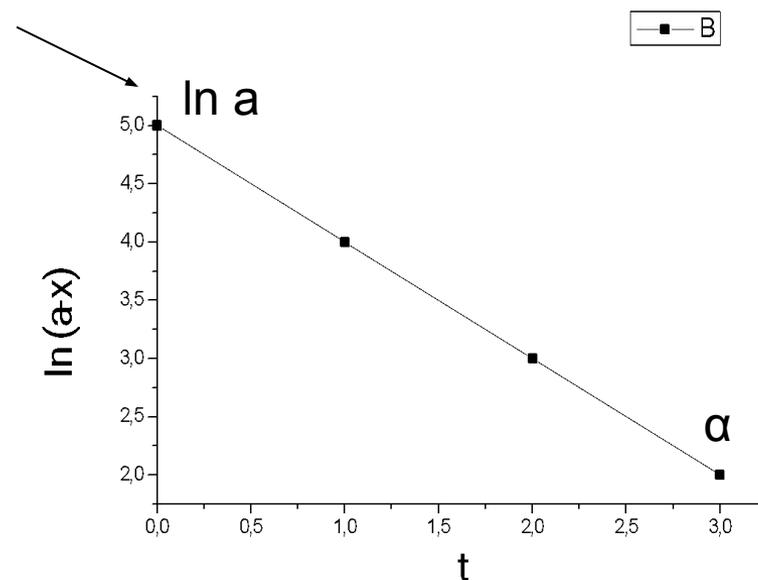


График Гугенгейма
По оси ординат $\ln(a-x)$
(a-x) - то, что осталось

$$k = 2,303/t \lg[A]_0/[A]_t$$

-1 -1

размерность константы скорости первого порядка с⁻¹, мин⁻¹

- Пример.
- Хлористый фенилдиазоний при 50⁰ С в воде подвергается термическому распаду по уравнению первого порядка с константой скорости $k = 0.071 \text{ мин}^{-1}$.
- Сколько времени нужно нагревать раствор при 50⁰ С для того, чтобы исходная концентрация, равная 0.01 М, уменьшилась до 0.001М?
- Решение.
- $2.303 \lg 0.01/0.001 = 0.071t$
- $t=32.4 \text{ мин}$

Пример.

- Дипептид при 80°C в воде подвергается термическому распаду по уравнению первого порядка. За 32,4 мин. исходная концентрация, равная 0.01М, уменьшилась на 90 %. Найти константу скорости k этой реакции.
- $2.303 \lg 0.01/0.001 = 32.4k$
- $k =$

$$k = 2,303/t \square \lg[A]_0/[A]_t$$

- При использовании этого уравнения концентрации не обязательно выражать в абсолютных единицах. Можно использовать, например, проценты.
- Задача. За какое время реакция пройдет на 90%? $[A]_0 = 0.01$ М.
- Решение
- $2.303 \lg 0.01/0.001 = 0.071t$
- Ответ
- $t = 32.4$ мин

Пример.

- Дипептид при 80°C в воде подвергается термическому распаду по уравнению первого порядка за 32,4 мин . Исходная концентрация равная 0.01М уменьшилась на 90 %. Найти константу скорости k этой реакции.
- $2.303 \lg 0.01/0.001 = 32.4k$
- $k =$

Время полупревращения реагента (субстрата) $t_{1/2}$

- Для реакций первого порядка
 - $2,303 \lg A_0/A = kt$
 - Пусть $t_{1/2}$ выражает время, необходимое для завершения реакции наполовину, по истечении которого $[A]=1/2 [A_0]$
 - $2,303 \lg A_0/1/2 [A_0] = k t_{1/2}$
 - $2,303 \lg 2 = 0.693$
- $t_{1/2} = 0.693/k$

$$t_{1/2} = 0.693/k$$

- Время полупревращения субстрата в случае реакции первого порядка зависит только от константы скорости реакции и не зависит от начальной концентрации реагента (субстрата).

Задача

- Рассчитать время полупревращения
- хлористого фенилдиазония при 50°C в воде по уравнению первого порядка с константой скорости $k = 0.071 \text{ мин}^{-1}$.
- Решение
- $t_{1/2} = 0.693/k = 0.693/0.071 \text{ мин}^{-1}$

Ответ

- $t_{1/2} = 9.76$ мин

Реакции псевдопервого порядка

- Реакции псевдопервого порядка – это реакции второго порядка, для которых концентрация одного из реагентов столь высока, что остается практически постоянной на протяжении всей реакции. В этом случае получаем зависимости, характерные для реакции первого порядка.

Уравнение скорости реакции второго порядка

- $2A=C$, $v=-d[A]/dt= k[A]^2$
- $-d[A]/[A]^2 =kdt$
- Интегрируем это уравнение
- $1/[A]= kt+C$
- исходная концентрация реагента **a**
- прореагировало **x**, **(a-x)** осталось,
- **x** продукта образовалось
- $1/(a-x) -1/a =x/a(a-x)=kt$

График для реакций второго порядка

$$1/(a-x) = kt + 1/a$$

в координатах $1/(a-x)$, t

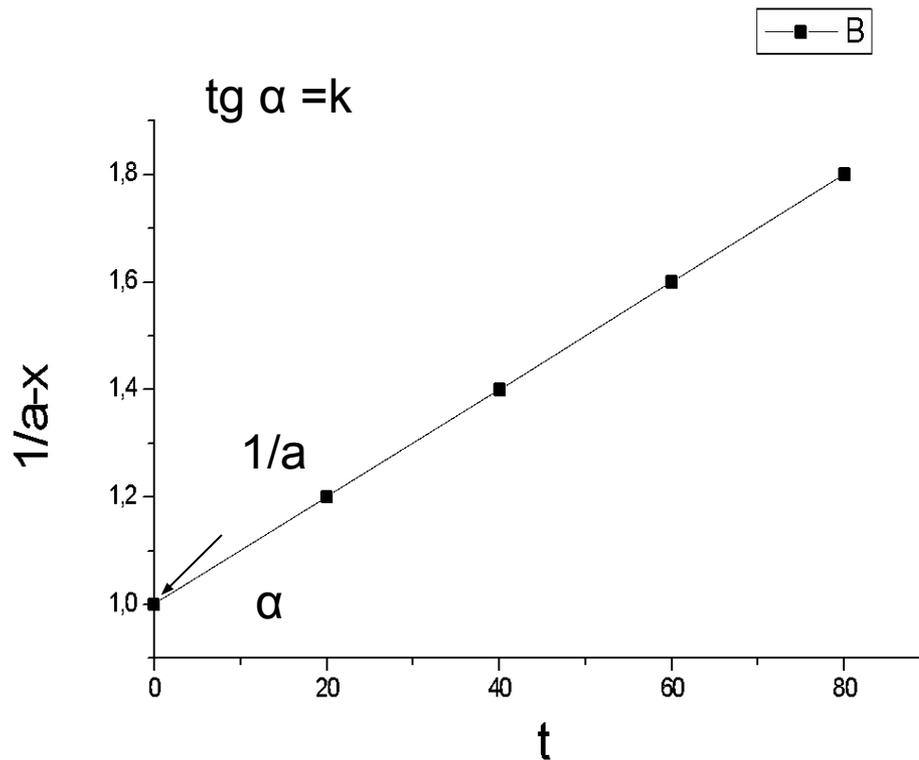
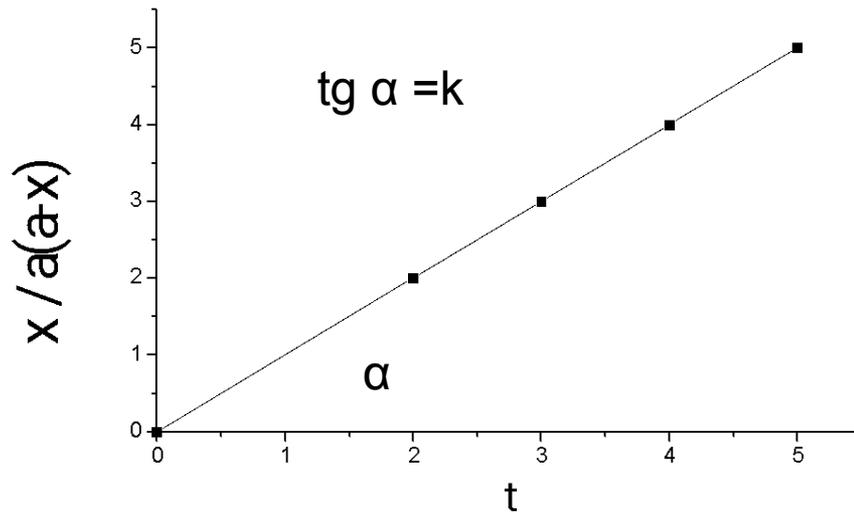


График для реакций второго порядка

$$x / a(a-x) = kt$$

в координатах $x / a(a-x)$, t

для реакции $2A=C$,



Время полупревращения реагента (субстрата) $t_{1/2}$ для реакций второго порядка

- При $t_{1/2}$, $x=1/2 a$,
- $1/(a-x) - 1/a = x / a(a-x)=kt$
- Получим
- $t_{1/2} = 1/ka$
- Для реакций второго порядка время полупревращения субстрата обратно пропорционально начальной концентрации реагента (субстрата) a

Реакция второго порядка, в которой участвуют две разные молекулы

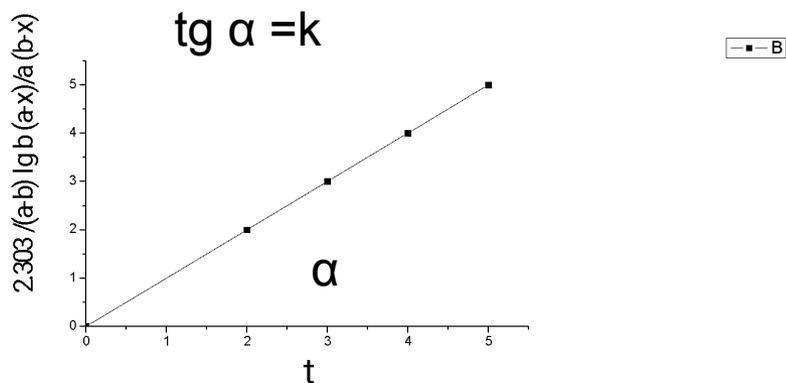
- В случае бимолекулярной реакции $A+B=C$, $v=-d[A]/dt = k[A][B]$
- Если реакция протекает при одинаковых концентрациях А и В, то интегральная форма
- $1/[A] = kt + C$, или
- $1/(a-x) - 1/a = x/a(a-x) = kt$

Если используют разные концентрации А и В

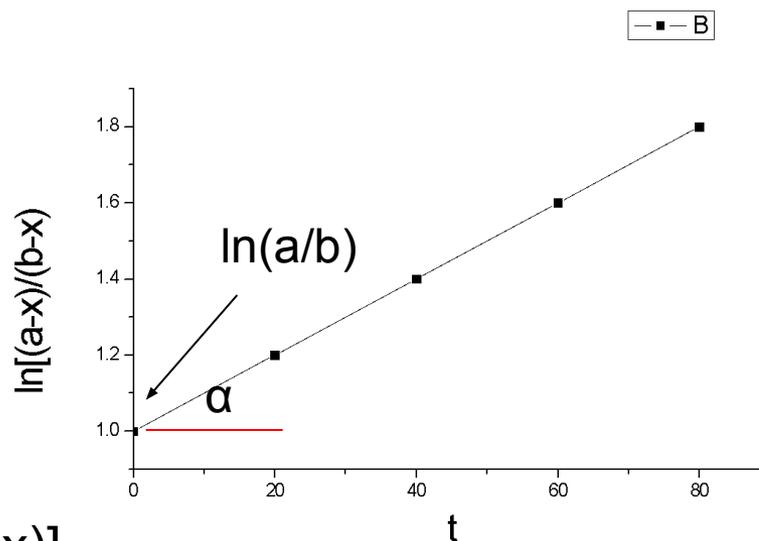
- Уравнение имеет вид
- $V = dx/dt = k(a-x)(b-x)$
- $2.303/(a-b) \lg b(a-x)/a(b-x) = kt$

Графики для бимолекулярной реакции второго порядка с разными концентрациями A и B

• $2.303/(a-b) \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = kt$



$\ln \frac{(a-x)}{(b-x)} = (a-b)kt + \ln(a/b)$



По оси ординат $(2.303/a-b) \lg [b(a-x)/a(b-x)]$

По оси ординат $\ln[(a-x)/(b-x)]$

Размерность константы скорости
бимолекулярной реакции
 $v = k[A][B]$

- k $M^{-1} \text{ мин}^{-1}$ или $M^{-1} \text{ с}^{-1}$
- v (моль/ л с, моль/л мин)
- Размерность концентраций моль/л
- Для вычисления константы скорости бимолекулярной реакции необходимо знать начальные концентрации реагирующих веществ, убыль одного из них к моменту времени t и время t .

- Для реакций, когда $[B] \gg [A]$ можно считать, что концентрация вещества В в ходе реакции остается постоянной и тогда
- $v = k^*[A]$, где $k^* = k[B]$
- Мы имеем псевдомономолекулярную реакцию

- Константа скорости псевдомономолекулярной реакции определяется как и константа скорости истинной мономолекулярной реакции первого порядка, но она представляет собой не истинную, а кажущуюся константу скорости реакции.
- Для нахождения истинной константы надо полученную экспериментальную величину k^*
- разделить на концентрацию вещества В
- $k = k^* / [B]$

Реакции n порядка

- $nA = P$
- $v = k[A]^n$
- $V_0 = -dA/dt = kc_0^n$
- c_0 - концентрация вещества A в начальный момент (начальная концентрация)

Скорость расходования вещества в реакции n -го порядка в начальный момент времени можно записать следующим образом:

$$v_0 = - \frac{dc_0}{dt} = kc_0^n. \quad (1.2)$$

Логарифмируя уравнение (1.2), получим

$$\log v_0 = \log k + n \log c_0. \quad (1.3)$$

Из выражения (1.3) очевидно, что порядок реакции можно определить при анализе начальных скоростей реакции (v_0), соответствующих различным начальным концентрациям реагента (c_0). В этом случае зависимость в координатах ($\log v_0, \log c_0$) должна иметь вид прямой линии с тангенсом угла наклона, численно равным порядку реакции n .

Порядок реакции можно приблизительно определить по значениям начальных скоростей реакций ($v_0^{(1)}$ и $v_0^{(2)}$), которые соответствуют двум начальным концентрациям субстрата ($c_0^{(1)}$ и $c_0^{(2)}$), используя соотношение (1.3):

$$\log v_0^{(1)} = \log k + n \log c_0^{(1)}; \quad (1.4)$$

$$\log v_0^{(2)} = \log k + n \log c_0^{(2)}. \quad (1.5)$$

Вычитая (1.5) из (1.4), получим

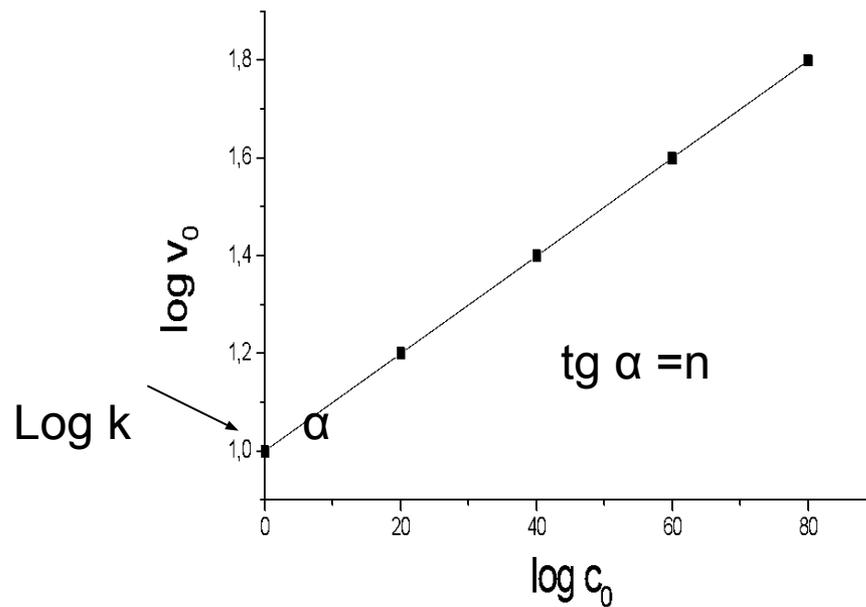
$$\log v_0^{(1)} - \log v_0^{(2)} = n (\log c_0^{(1)} - \log c_0^{(2)})$$

или

$$n = \frac{\log \frac{v_0^{(1)}}{v_0^{(2)}}}{\log \frac{c_0^{(1)}}{c_0^{(2)}}}. \quad (1.6)$$

Связи между в координатах

$\log v_0, \log c_0$



$$\log v_0 = \log k + n \log c_0$$

Т а б л и ц а 1

Начальные скорости реакции
 2-фенил-4,4-диметил-2-оксазолин-
 5-она (А) с этиловым эфиром
 ланина (В).

Условия реакции: четыреххлористый
 углерод; 20° С

$V_0 \cdot 10^7$, моль/л·сек	$[A]_0 \cdot 10^3$, моль/л	$[B]_0 \cdot 10^3$, моль/л
4,06	2,15	15,1
4,20	10,0	3,36
12,10	6,38	15,1
36,80	10,0	29,4

Решение

1-1. Используя формулу (1.6) для определения порядка реакции по двум начальным скоростям, соответствующим двум различным начальным концентрациям реагента, получаем

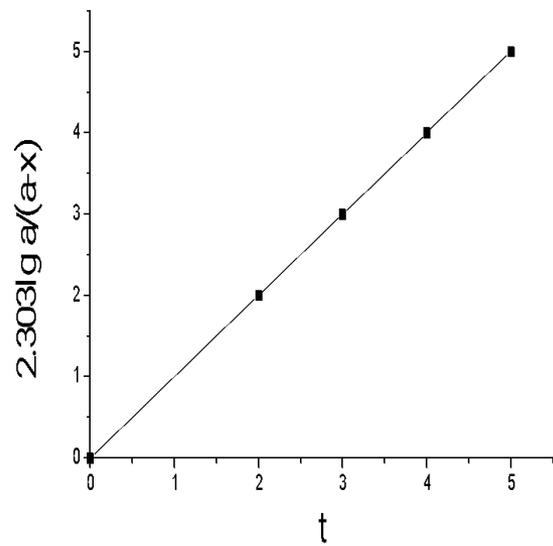
$$n_{(A)} = \frac{\log 12,1/4,06}{\log 6,38/2,15} = 1,$$

$$n_{(B)} = \frac{\log 36,8/4,2}{\log 29,4/3,36} = 1.$$

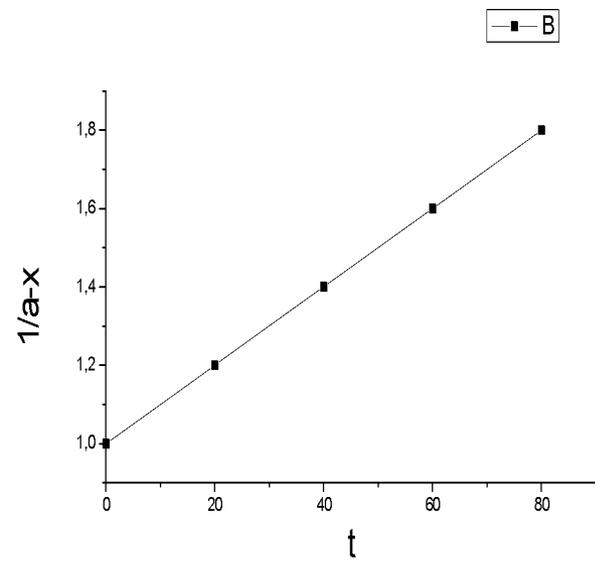
Таким образом, реакция имеет первый порядок по обоим реагентам.

Характеристики реакций простых порядков: резюме

- График зависимости концентрации от времени дает ключ к **порядку** реакции.
- Если зависимость линейная, реакция имеет нулевой порядок.
- Если графические результаты дают изогнутые кривые, можно построить другие зависимости, например, $\log a$ от времени или $1/a$ от времени. Ищите линейную зависимость, наклон которой пропорционален константе скорости.
- (слайд 10, 21)



Первый порядок



Второй порядок