

# Курс лекций по энзимологии

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

# Основные вопросы по 3-й лекции

- 1. Единицы измерения скорости первого и второго порядка.
- 2. Размерность констант скоростей реакций различных порядков.
- 3. Кинетические закономерности реакций первого и второго порядков.
- 4. Определение порядка реакции с помощью графиков.
- 5. Экспериментальный расчет константы скорости мономолекулярной и бимолекулярной реакции.
- 6. Уравнение скорости первого порядка в интегральной форме
- 7. Время полупревращения реагента (субстрата)  $t_{1/2}$  для реакций первого и второго порядка
- 8. Реакции псевдопервого порядка

# Лекция 4

# Лекция 5

- 1. Необратимые реакции первого и второго порядка.
- 2. Время полупревращения реакций нулевого и дробного порядка.
- 3. Обратимые реакции .
- 4. Принцип Ле Шателье.
- 5. Влияние температуры на скорость реакции. Правило Вант-Гоффа.
- 6. Уравнение Аррениуса.

Определить порядок реакции и значение константы скорости ( $A_0$  – начальная концентрация,  $A$  – концентрация в момент времени  $t$ )

Т а б л и ц а

**Кинетика реакции диэтилового эфира с изобутил-литием. Условия опыта: 30° С; начальные концентрации диэтилового эфира и изобутил-лития равны 4,5 моль/л и 0,15 моль/л соответственно**

Время реакции, часы	[Изобутил-литий], моль/л
0	0,150 $A_0$
1	0,132 $A$
2	0,120
3	0,108
4	0,097
5	0,090
6	0,075

# Решение

- Если построить график в координатах
- $\ln A_0/A$  ,  $t$ , ( $2,303 \lg A_0/A = kt$ )  
то можно определить порядок реакции по изобутил литию  $n=1$ .
- $k=3.06 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$

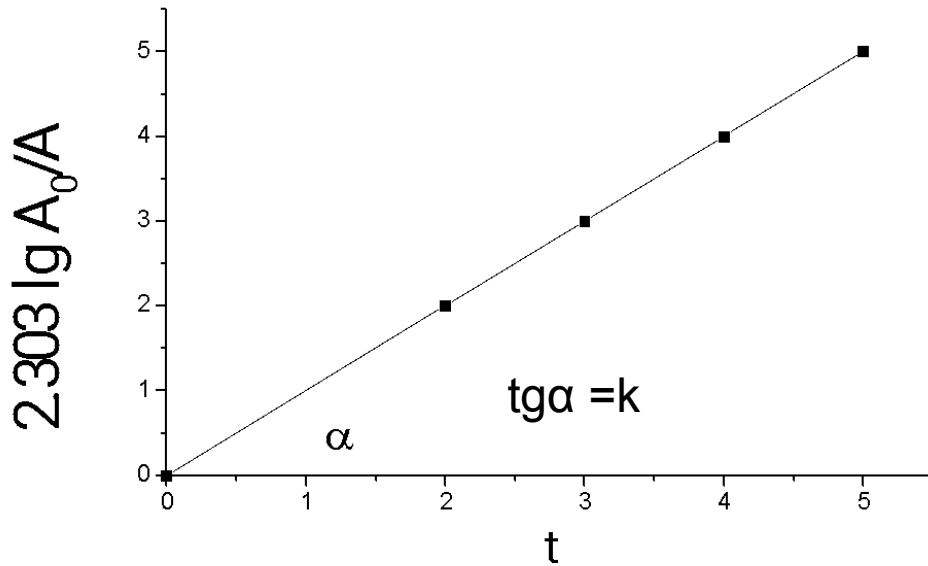
$$V=[A]k \quad A=B$$

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)



По оси ординат  $2,303 \lg A_0/A$

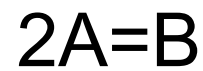
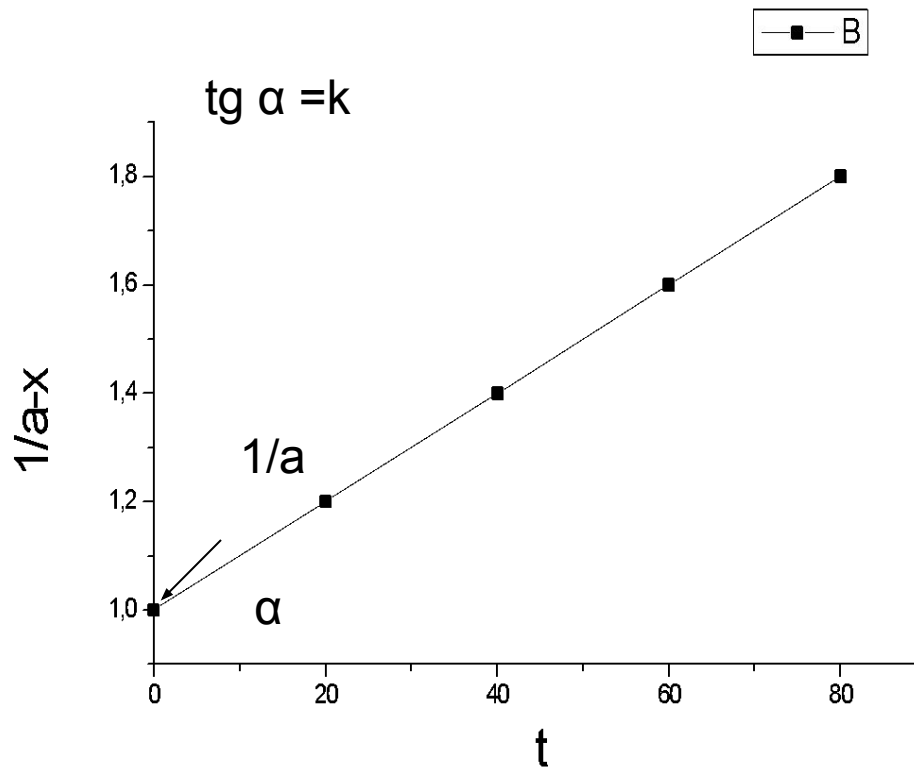


График для реакций второго порядка

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

в координатах  $1/(a-x)$ ,  $t$



$x$  – концентрация образовавшегося продукта,  
 $a$  – начальная концентрация реагента

## Реакции нулевого порядка $V=k$

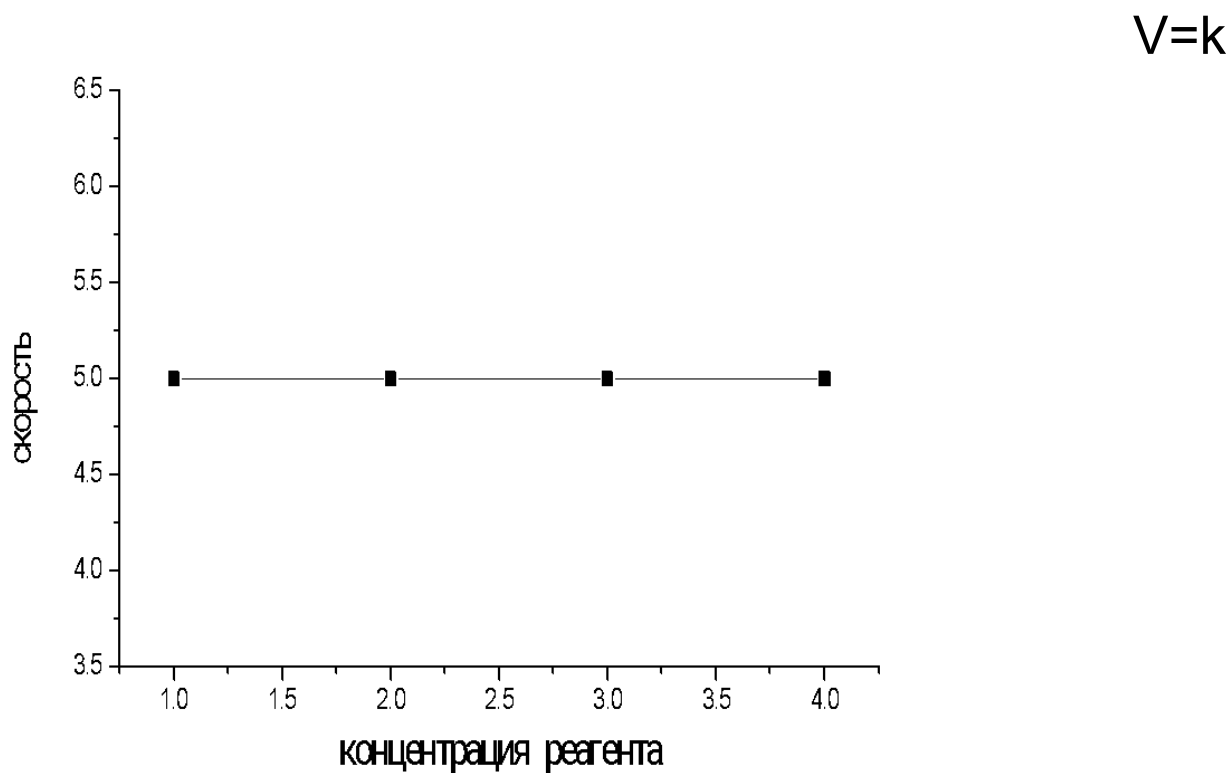
Время полупревращения реагента (субстрата)

$t_{1/2}$  для реакций нулевого порядка

- $dx/dt = k$
- $dx = kdt$
- Проинтегрировав, получаем
- $x = kt$  (x – концентрация образовавшегося продукта, a – начальная концентрация реагента)
- $t_{1/2} = a/2k$



# Зависимость скорости реакции нулевого порядка от концентрации



# Характеристические функции кинетики необратимых химических реакций

Порядок 0 (реакции нулевого порядка)

Дифференциальное уравнение  $-d(a-x) / dt$

Константа скорости  $k$ , найденная из интегральных уравнений  $x / t$

Период полупревращения  $t_{1/2} = a / 2k$

При  $t=0$ ,  $[A]=a$ , а в момент времени  $t$   $[A]=a-x$

# Характеристические функции кинетики необратимых химических реакций

Порядок 1 (реакции первого порядка)  $V=[A]k$   $A=B$

Дифференциальное уравнение  $-d(a-x) / dt = k(a-x)$

Интегральное уравнение  $2,303 \lg a/(a-x) = kt$

Константа скорости  $k$ , найденная из интегральных уравнений  $(1 / t) \ln [a/(a-x)]$

Период полупревращения  $t_{1/2} = 0.693/k$  или  $\ln 2/k$

При  $t=0$ ,  $[A]=a$ , а в момент времени  $t$   $[A]=a-x$

# Характеристические функции кинетики необратимых химических реакций

Порядок 2 (реакции второго порядка)  $2A \rightarrow B$

(A+A)

Дифференциальное уравнение  $-d(a-x) / dt = k(a-x)^2$

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

Константа скорости  $k$ , найденная из интегральных уравнений  
 $(1/t [1 / (a-x) - 1/a])$

Период полупревращения  $t_{1/2} = 1/ak$

(A+B)

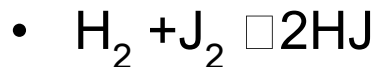
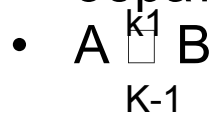
Дифференциальное уравнение  $-d(a-x)/dt = k(a-x)(b-x)$

Константа скорости  $k$ , найденная из интегральных уравнений  
 $\ln[(a-x)/a][(b-x)/t(a-b)]$

Период полупревращения  $t_{1/2} = \ln(2-a/b) / k(b-a)$

# Обратимые реакции

- Химические реакции, которые при одних и тех же условиях могут идти в противоположных направлениях, называются обратимыми.



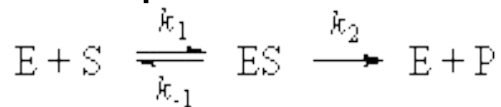
- Состояние, в котором скорость обратной реакции равна скорости прямой реакции, называется химическим равновесием.



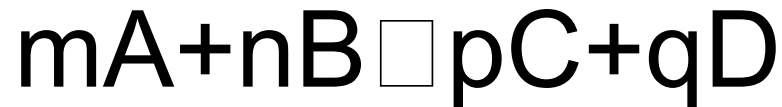
- $v_1 = k_1 [A]^m [B]^n$

- $v_{-1} = k_{-1} [C]^p [D]^q$

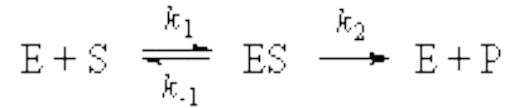
- Ферментативные реакции



# Обратимые реакции



- $k_1 [\text{A}]^m [\text{B}]^n = k_{-1} [\text{C}]^p [\text{D}]^q$
- **Кравн** =  $k_1 / k_{-1} = [\text{C}]^p [\text{D}]^q / [\text{A}]^m [\text{B}]^n$
- - математическое выражение закона действующих масс при химическом равновесии.
- **Кравн** - константа равновесия, представляющая собой отношение констант скоростей прямой и обратной реакции (отношение равновесных концентраций **продуктов к исходным веществам**).
- Константы скорости  $k_1$  и  $k_{-1}$  относят к кинетическим параметрам
- Кравн - константа равновесия – это термодинамический параметр



- Для ферментативных реакций
- $K_{равн} = k_1 / k_{-1} = [ES] / [E] [S]$
- $K_{диссоциации} = 1 / K_{равн} = K_s = [E] [S] / [ES]$
- $K_s$  – субстратная константа или константа диссоциации фермент-субстратного комплекса

# Обратимые реакции

- Константы скорости прямой и обратной реакций  $k_1$  и  $k_2$  характеризуют
- 1. химическую природу реагирующих веществ
- 2. их способность вступать в химические реакции



# Обратимые реакции

- $K_p = k_1 / k_{-1} = [C]^p [D]^q / [A]^m [B]^n$
- $K_p$  - константа равновесия, представляющая собой отношение констант скоростей прямой и обратной реакции (отношение равновесных концентраций продуктов к исходным веществам).
- Чем больше скорость прямой реакции, тем больше константа равновесия, и наоборот

# Смещение химического равновесия.

- Принцип Анри Луи Ле Шателье – Ф. Брауна (1884-1888 гг) (Принцип смещения подвижного равновесия). Внешнее воздействие на систему, находящуюся в состоянии равновесия приводит к смещению этого равновесия, при котором эффект проведенного воздействия ослабляется

# Факторы, влияющие на смещение равновесия

- **Концентрация.** При увеличении концентрации одного из реагирующих веществ равновесие смещается в сторону расхода этого вещества, при уменьшении концентрации равновесие смещается в сторону образования этого вещества.
- $\text{N}_2 + \text{J}_2 \rightleftharpoons 2\text{HJ}$

# Факторы, влияющие на смещение равновесия

- **Давление** (для газовых систем). При увеличении давления равновесие смещается в сторону уменьшения молекул газообразных веществ, т.е. в сторону понижения давления.
- $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$
- 3 об.            2 об.
- при повышении давления равновесие сместится в сторону прямой реакции, в сторону образования  $\text{NO}_2$

# Факторы, влияющие на смещение равновесия

- **Температура.** При повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции (идущей с поглощением тепла). При понижении температуры - в сторону экзотермической реакции.
- $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2 + Q$
- Прямая реакция экзотермическая,
- Обратная – эндотермическая
- При повышении температуры равновесие смещается в сторону обратной реакции

- \* Интегральное определение порядка реакции и констант скоростей обратимых реакций
- Мономолекулярные реакции первого порядка
- $A \rightleftharpoons B$
- $k_1$  – константа скорости прямой реакции
- $k_{-1}$  – константа скорости обратной реакции
- $t = 0, [A] = a, [B] = 0,$
- $a$  в момент времени  $t$   $[A] = a - x, [B] = x,$
- $x$  - продукта образовалось

\* Интегральное определение порядка реакции и констант скоростей обратимых реакций

- При достижении равновесия
- $v_1 = v_{-1}$
- $x = x_{\text{равн}}$  (x - продукта образовалось)
- $k_1 (a - x_{\text{равн}}) = k_{-1} x_{\text{равн}}$
- $a - x_{\text{равн}} = (k_{-1} / k_1) x_{\text{равн}}$
- (разделим на  $k_1$ )

\* **Интегральное** определение порядка реакции и констант скоростей **обратимых** реакций

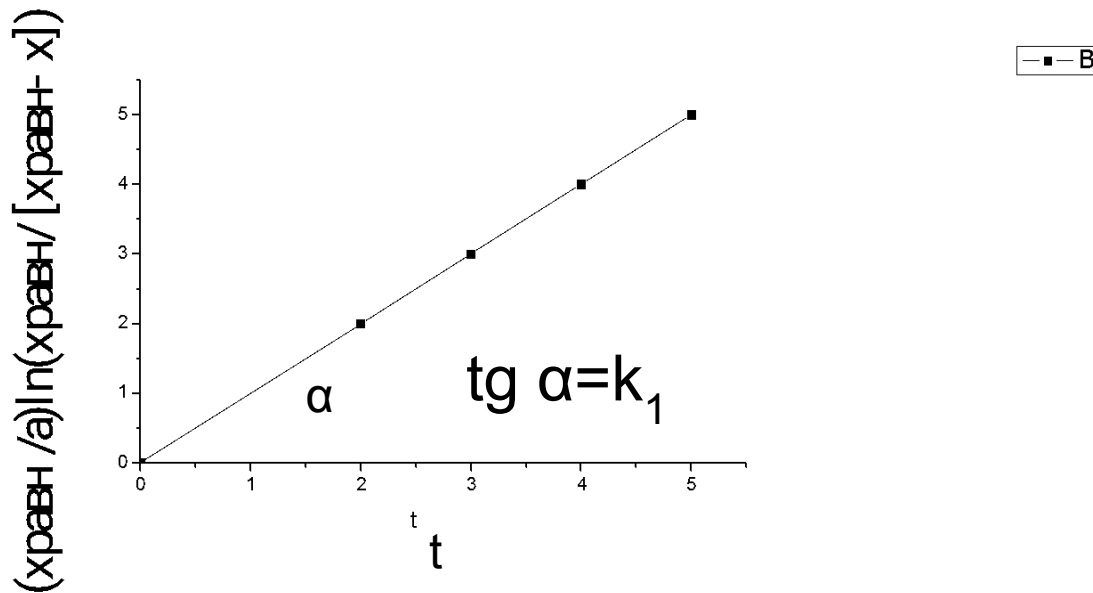
- $dx/dt = (k_1 a / x_{\text{равн}})(x_{\text{равн}} - x)$
- После интегрирования получим
- $(x_{\text{равн}} / a) \ln(x_{\text{равн}} / [x_{\text{равн}} - x]) = k_1 t$
  
- $a$  – начальная концентрация
- $x$  – концентрация в момент времени  $t$
- $x_{\text{равн}}$  – равновесная концентрация



\* График обратной реакции первого порядка

$$(x_{\text{равн}}/a)\ln(x_{\text{равн}}/[x_{\text{равн}} - x])=k_1 t$$

$$(x_{\text{равн}}/a)\ln(x_{\text{равн}}/[x_{\text{равн}} - x])$$



a - начальная концентрация вещества A

- Константа скорости обратной реакции
- $k_{-1}$  может быть вычислена из константы равновесия  $K_{\text{равн}}$  по известной  $k_1$
- ( $k_1$  вычисляем по графику,  $\text{tg } \alpha = k_1$  )
- $K_{\text{равн}} = k_1 / k_{-1} = x_{\text{равн}} / (a - x_{\text{равн}})$
- $k_{-1} = K_{\text{равн}} / k_1 = x_{\text{равн}} / (a - x_{\text{равн}}) k_1$

\* Обратимые реакции разных порядков  
Константы скорости обратимых  
химических реакций

- $A \rightleftharpoons B$
- Интегральное уравнение
- $(x_{\text{равн}}/a) \ln(x_{\text{равн}} / [x_{\text{равн}} - x]) = k_1 t$

# \* Константы скорости обратимых химических реакций

- Тип реакции
- $A \rightleftharpoons B + C$
- $k_1 = [x_{\text{равн}} / t (2a - x_{\text{равн}})] \ln \{ [ax_{\text{равн}} + x(a - x_{\text{равн}})] / a (x_{\text{равн}} - x) \}$

# \* Константы скорости обратимых химических реакций

- Тип реакции
- $A + B \rightleftharpoons C$
- Если  $[A]=[B]$
- $k_1 = [x_{\text{равн}} / t(a^2 - x_{\text{равн}}^2)] \ln\{ [x_{\text{равн}} (a^2 - x_{\text{равн}}) ] / a^2 (x_{\text{равн}} - x) \}$

# \* Константы скорости обратимых химических реакций

- Тип реакции
- $A + B \rightleftharpoons C$
- Если  $[A] \neq [B]$
- $k_1 = \frac{[x_{\text{равн}}] \cdot t \cdot (ab - x_{\text{равн}}^2)}{(ab - x_{\text{равн}}) \cdot (x_{\text{равн}} - x)}$   $\ln \left\{ \frac{[x_{\text{равн}} - x]}{[x_{\text{равн}} - x_{\text{равн}}]} \right\}$

# \* Реакция n-го порядка

- Для состояния равновесия различных обратимых реакций в общем случае для n-молекулярной реакции n-го порядка можно записать
- $\alpha a + \beta b + \gamma c + \dots \rightleftharpoons \chi h + \lambda l + \mu m + \dots$
- $V_{\text{пр}} = V_{\text{обр}}$
- $K = k_1(\text{пр})/k_2(\text{обр})$

# Влияние температуры на скорость реакции

- Скорость любой химической реакции при повышении температуры увеличивается, если при этом **не происходит вторичных изменений** реагентов или катализатора.
- В биохимии много реакций, имеющих отрицательные температурные коэффициенты, т.е. когда реакции при повышении температуры замедляются. Это связано с необратимыми **структурными изменениями биомолекул**. Однако, существуют термофильные организмы, живущие при температуре 100° С



# Изменение константы скорости в зависимости от температуры

Влияние температуры на скорость реакции. **Правило Вант-Гоффа.**

- При повышении температуры на каждые десять градусов скорость реакции возрастает в **2 - 4 раза.**
- $v_{(T_2)}/v_{(T_1)} = \square^{(T_2-T_1)/10}$ ,
- $\square$  - температурный коэффициент скорости реакции.

- **Константу скорости реакции** при температуре, превышающей исходную на  $\Delta T$  можно рассчитать
- $k_{(T+\Delta T)} = k_T \cdot 2^{\Delta T/10}$
- $2$  - температурный коэффициент скорости реакции

- **Исключением** из этого правила является уменьшение скорости ферментативной реакции при температурах, вызывающих денатурацию (необратимые **структурные изменения**) фермента

## Уравнение Вант-Гоффа

выражает скорость изменения величины  $\ln K$  в зависимости от температуры (уравнение изобары Вант-Гоффа)

- Дифференциальная форма
- $d(\ln K)/dT = \Delta H^0 / R \cdot 1/T^2$
- Интегральная форма
- $\ln K_2/K_1 = \Delta H^0 (T_2 - T_1) / R(T_2 T_1)$
- $K_2, K_1$  – константы равновесия обратимых реакций при температурах  $T_2$  и  $T_1$  соответственно.
- $\Delta H^0$  – энтальпия реакции, равная разности энергий активации прямой и обратной реакций
- $\Delta H^0 = E_1 - E_{-1} = E$  (Дж/моль)

# Я.Х. Вант-Гофф

- **Якоб Хендрик Вант-Гофф** (нидерл. *Jacobus Henricus (Henry) van 't Hoff*; 30 августа 1852, Роттердам — 1 марта 1911, Берлин) — голландский химик, один из основателей стереохимии и химической кинетики первый лауреат Нобелевской премии по химии (1901 год) «В знак признания огромной важности открытия законов химической динамики и осмотического давления в растворах».

Наиболее существенным фактором, определяющим характер влияния температуры на скорость реакции, является кинетическая энергия реагентов, так как из кинетической теории следует, что она зависит только от абсолютной температуры.

- Казалось бы, такая зависимость связана с увеличением молекулярных столкновений, но **при повышении температуры на десять градусов** общее число столкновений возрастает на **несколько процентов**, тогда как число прореагировавших молекул возрастает на 200-400 %.

# Энергия активации

- Чтобы объяснить наблюдаемые расхождения **Сванте Аррениус** показал, что влияние температуры сводится к увеличению числа **активных молекул**, т. е. таких молекул, которые в момент столкновения обладают энергией, не меньше определенной для данной химической реакции величины, называемой **энергией активации** химической реакции.



# Энергия активации

- Энергия активации - это некоторое избыточное количество энергии (по сравнению со средой), необходимое для вступления молекул в реакцию.

$$K_p = k_1 / k_{-1}$$

- Поскольку константа равновесия представляет собой отношение констант скоростей прямой и обратной реакции, С. Аррениус предположил, что аналогичная математическая форма описывает влияние температуры на константу скорости реакции.

## Уравнение Вант-Гоффа

выражает скорость изменения величины  $\ln K$  в зависимости от температуры (уравнение изобары Вант-Гоффа)

- Дифференциальная форма
- $d(\ln K)/dT = \Delta H^0 / R \cdot 1/T^2$
  
- Интегральная форма
- $\ln K_2/K_1 = \Delta H^0 (T_2 - T_1) / R(T_2 T_1)$
  
- $K_2, K_1$  – константы равновесия обратимых реакций при температурах  $T_2$  и  $T_1$  соответственно.
- $\Delta H^0$  – энтальпия реакции, равная разности энергий активации прямой и обратной реакций
- $\Delta H^0 = E_1 - E_{-1} = E$  (Дж/моль)

# Уравнение Аррениуса

- Согласно Аррениусу, **константа скорости** химической реакции зависит от температуры экспоненциально
- $k = A e^{-E_a/(RT)}$
- $E_a$  - энергия активации (Дж/моль) или величина потенциального барьера, который нужно преодолеть, чтобы началась реакция,
- $R$  - универсальная газовая постоянная, 1,987 кал/моль град или 8.314 Дж/моль град
- $T$  - температура в К,
- $A$  – константа (множитель Аррениуса, предэкспоненциальный множитель, вероятностный фактор).
- $e$  – основание натуральных логарифмов 2,71828
- Энергия активации для каждой реакции своя, поэтому в уравнение Аррениуса входит **константа скорости**

# Различные формы уравнения Аррениуса

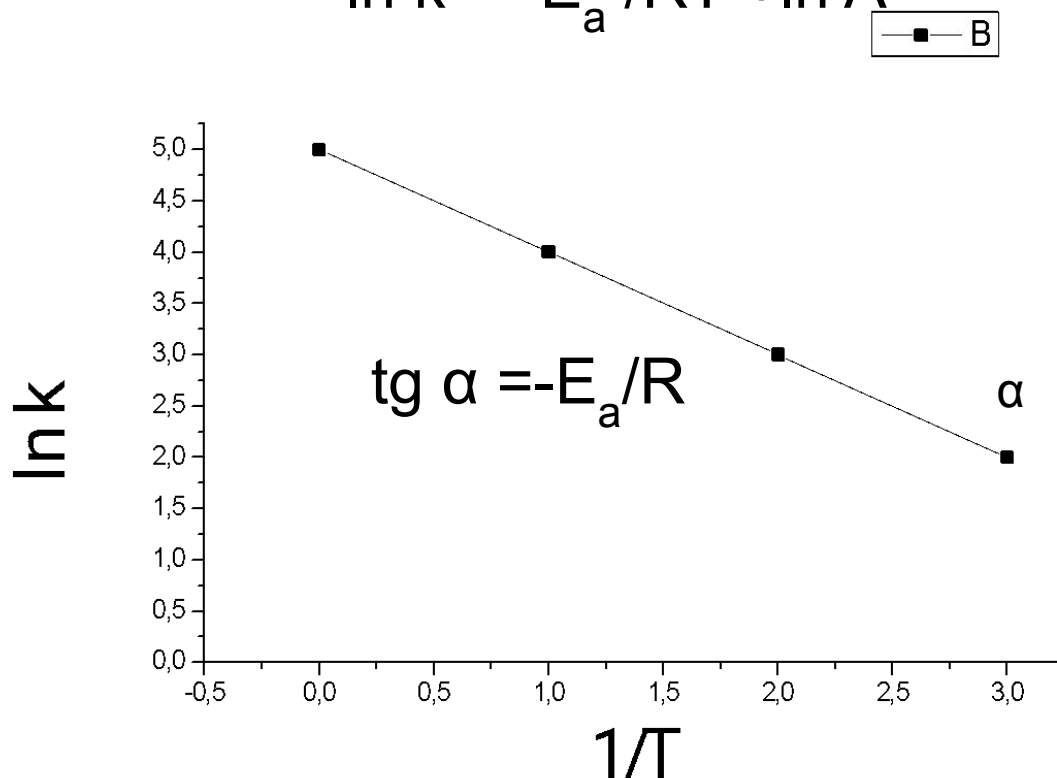
- $\ln k = -E_a / RT + \ln A$
- $\ln k_{T2} / k_{T1} = E_a (T2 - T1) / R(T2T1)$
- $d(\ln k) / dT = E_a / R \cdot 1/T^2$  (дифференциальная форма уравнения Аррениуса)
- $k$  - константа скорости химической реакции
- $E_a$  – энергия активации
- Или в случае ферментативной реакции  
 $V = k[Enz]_0$
- $\ln V = -E_a / RT + \text{const}$

# Уравнение Аррениуса

- $\ln k = -E_a / RT + \ln A$  (A- константа)
- Эта форма уравнения Аррениуса очень удобна для графического выражения данных в координатах  $\ln k$  и  $1/T$
- $E_a = -4,576 \text{ tg } \alpha$ 
  - $E_a$  - энергия активации (Дж/моль) или величина потенциального барьера, который нужно преодолеть, чтобы началась реакция,
  - R -универсальная газовая постоянная, 1,987 кал/моль град или 8.314 Дж/моль град
  - T-температура в К,
  - A – константа (множитель Аррениуса, предэкспоненциальный множитель, вероятностный фактор).

# Зависимость логарифма константы скорости от обратной температуры

$$\ln k = -E_a / RT + \ln A$$



На оси ординат часто вместо константы скорости откладывают логарифм скорости  $\ln V$   
( $V = k[\text{Enz}]_0$ )

Влияние температуры на скорость ферментативной реакции. Определение энергии активации

$$\ln k = - \frac{E_a}{RT} + \ln A$$

(уравнение Аррениуса)

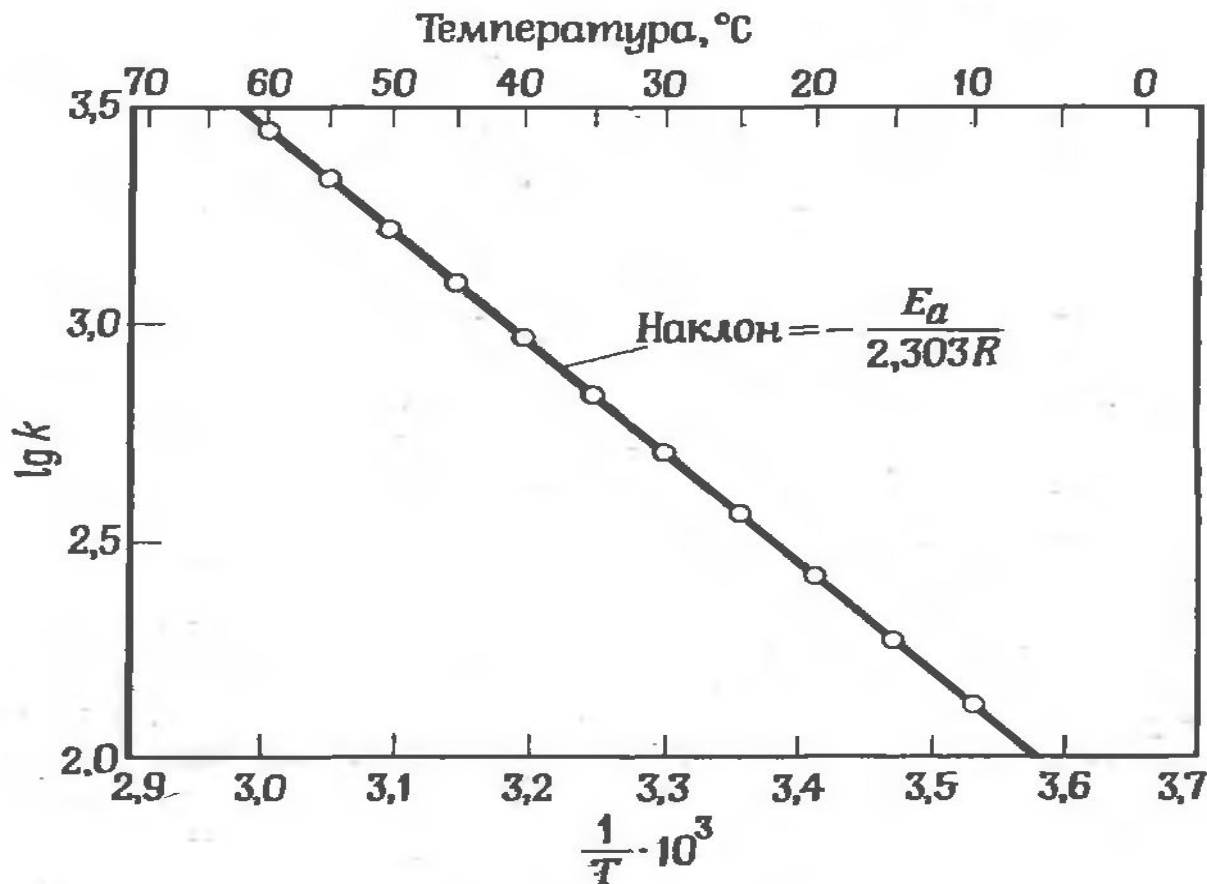


Рис. 1.2. График Аррениуса.



- Если начальные концентрации всех компонентов реакционной смеси поддерживаются постоянными и изменяют только температуру, то скорости реакций будут подчиняться уравнению Аррениуса.

- Энергия активации в отличие от  $\Delta H$  (изменение энтальпии) всегда имеет положительный знак и равна молярному увеличению энергии, которое необходимо сообщить реагирующим молекулам для образования продуктов.

- Энергия активации  $E_a$  представляет собой критическую (минимальную) энергию активации.
- Выражение  $e^{-E_a/(RT)}$  отражает **долю молекул, обладающих такой энергией.**
- Аррениус полагал, что скорость реакции определяется не только экспоненциальным членом, но и частотой молекулярных столкновений и вероятностью того, что сталкивающиеся молекулы будут иметь благоприятную ориентацию

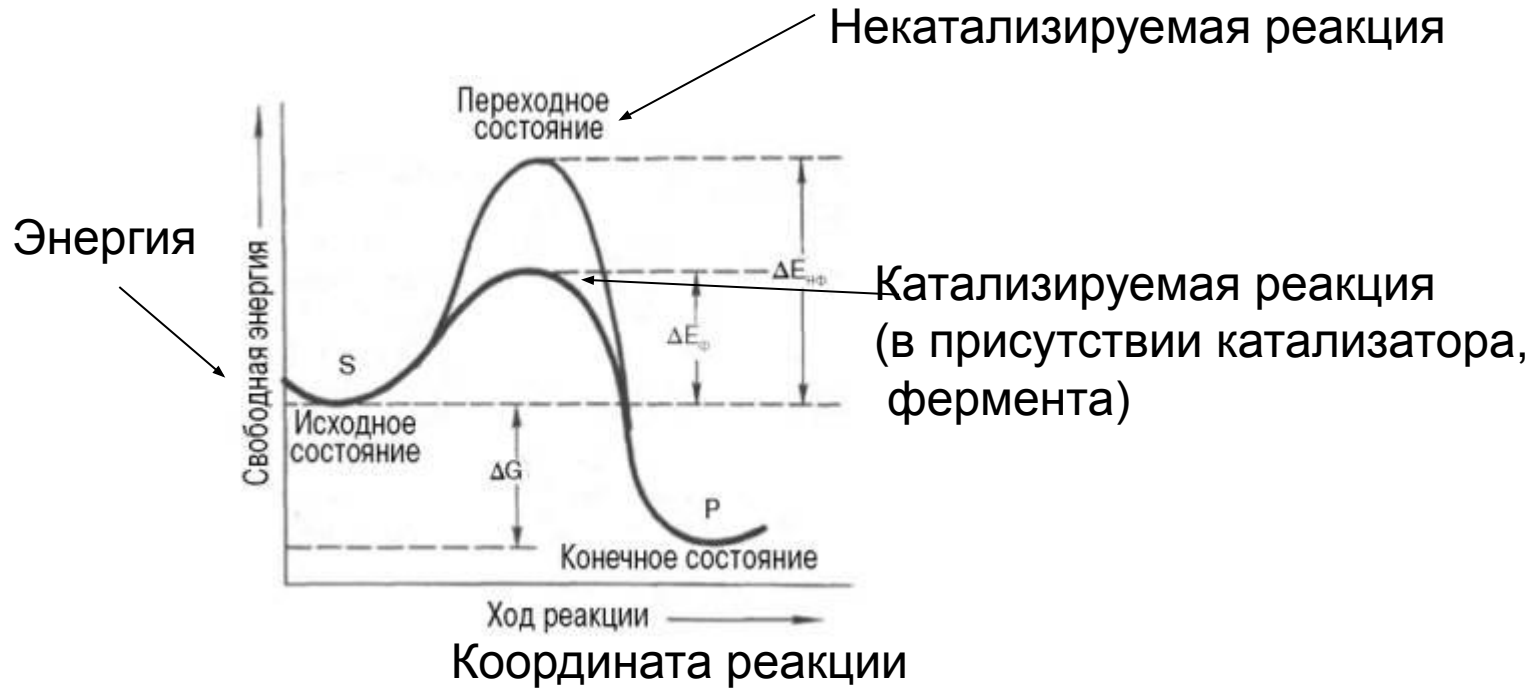
- В уравнении  $k=A e^{-E_a/(RT)}$
- $k$  константа скорости химической реакции
- $A$  – предэкспоненциальный или вероятностный фактор
- $A$  часто принимают равным 1

- По теории Аррениуса отношение числа активных молекул  $N_{\text{ак}}$  к общему числу молекул  $N$ , т.е. доля активных молекул  $\alpha = N_{\text{ак}} / N = e^{-E_a / (RT)}$

## Профиль реакции.

Сравнительные графики зависимости энергии для катализируемой и некатализируемой реакций.

Основная причина увеличения скорости реакции в присутствии ферментов – снижение энергии активации.



- Процесс активации можно представить как переход через гору из одной долины в другую. Высота горного перевала, измеренная от уровня дна одной из долин, - аналог энергии активации.
- **Активированный комплекс** представляет собой молекулу в процессе разрыва старых и образования новых связей, но не промежуточное соединение.

# Задача

- Во сколько раз увеличится доля активных молекул, если температура возрастет от  $0^{\circ}$  до  $100^{\circ}$  С при средних значениях энергии активации
- $E_a = 20$  ккал,
- $R = 1,985$  кал./град,
- $e = -2,71828$
-



# Решение

- По теории Аррениуса отношение числа активных молекул  $N_{ак}$  к общему числу молекул  $N$ , т.е. доля активных молекул

$$\alpha = N_{ак} / N = e^{-E/(RT)}$$

- $\alpha_{100} / \alpha_0 = e^{20000 \cdot 100 / 1,985 \cdot 273 \cdot 373} = 20\,000$

- $k = A e^{-E/(RT)}$
- Энергия активации  $E_a$  равна активационной энтальпии  $\Delta H^\ddagger$  с обратным знаком
- $E_a = -\Delta H^\ddagger$

- $k = A e^{-\Delta H^\ddagger / (RT)}$
- Энергия активации  $E_a$  всегда имеет положительный знак
- Активационная энтальпия  $\Delta H^\ddagger$  может иметь разные знаки (Дж/моль)

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

- Если известна зависимость константы скорости реакции от температуры, то энергию активации можно рассчитать по формуле
- $\ln k_2 - \ln k_1 = -E_a/R (1/T_2 - 1/T_1)$
- $k_1$  – константа скорости при температуре  $T_1$
- $k_2$  – константа скорости при температуре  $T_2$

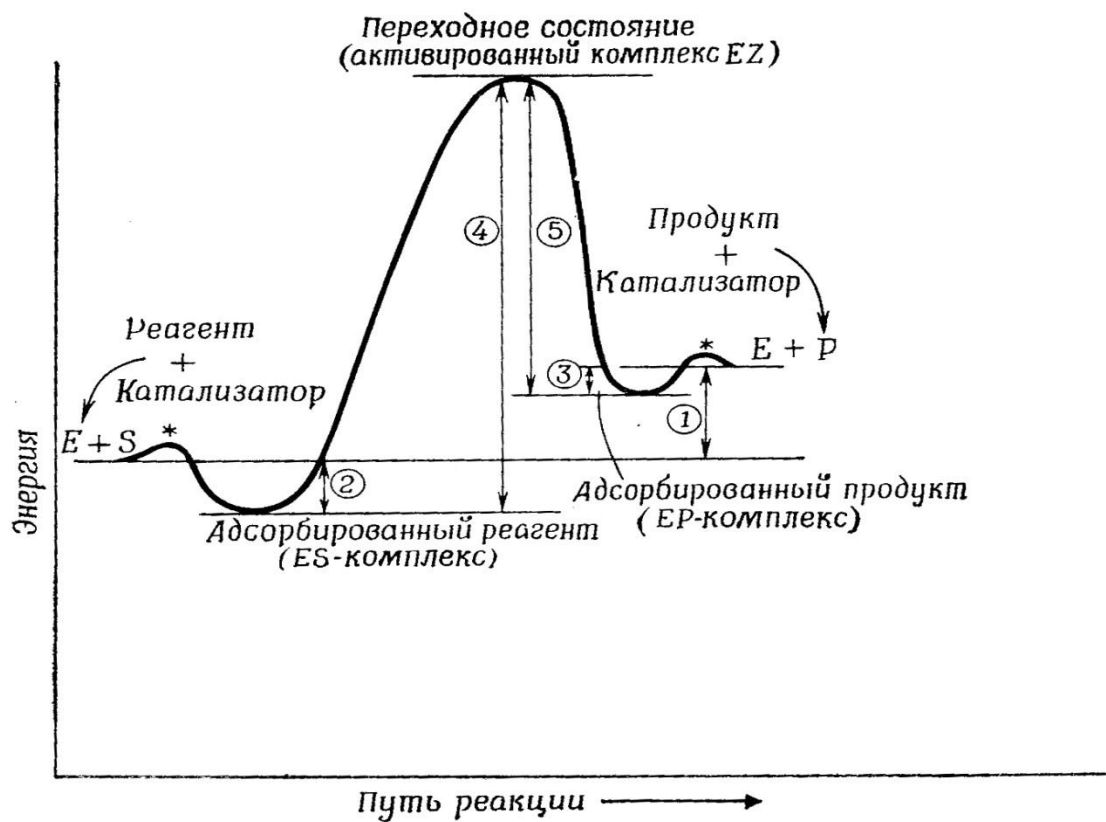
# Теория Эйринга (теория переходных состояний)

- Кинетический анализ степеней свободы сталкивающихся молекул позволил теоретически вывести уравнение Аррениуса. В теории столкновений химической кинетики предполагается, что для реакции молекулы должны столкнуться. С ростом температуры увеличивается доля молекул, имеющих энергию больше, чем  $E_a$  (энергия активации), а скорость реакции соответственно увеличивается  $k=A e^{-E/(RT)}$
- $\ln k = -E_a/RT + \ln A$   
(уравнение Аррениуса)
- Однако, основной недостаток теории столкновений заключается в том, что она не подходит для описания кинетики мономолекулярных реакций.

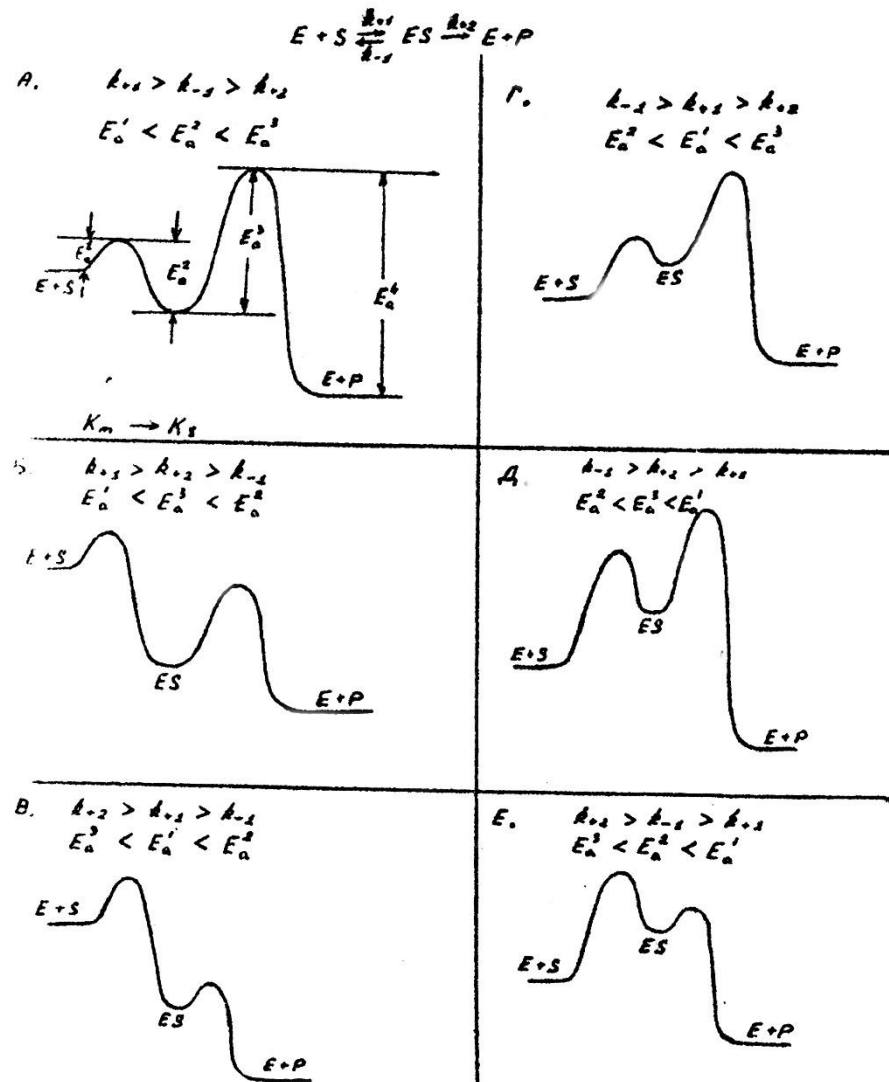
## Теория Эйринга (1935 г.)

В 1935 г. Эйринг, Эванс и Поляни предложили теорию переходного состояния (теория активированного комплекса)

- **Теорию Эйринга** называют теорией переходного состояния, т.к. в ней в качестве основного процесса рассматривается распад активированного комплекса на вершине энергетического барьера.
- Субстрат связывается с ферментом и образует с ним слабый комплекс (иначе субстрат никогда нельзя было бы вытеснить из комплекса). При этом молекулы субстрата изменяются под влиянием фермента таким образом, что достигают максимально нестабильного переходного состояния. Реакция завершается после того, как переходное состояние нарушится и образуется продукт.



# Энергетические кривые для простых ферментативных реакциях при различных относительных величинах констант скоростей





- Изменение свободной энергии при переходе от субстратов и фермента к активированному состоянию  $ES^*$ , а также при переходе от ФСК ( $ES$ ) ко второму активированному состоянию (если есть) соответствует энергии активации для соответствующих стадий.

- **Активированным комплексом** называют короткоживущее соединение фермента с субстратом  $ES^*$  (переходное состояние), которое возникает при их сближении и затем переходит в обычный фермент-субстратный комплекс  $ES$
- В настоящее время с помощью лазерных импульсов длительностью до фемтосекунды ( $10^{-15}$ ) переходные состояния охарактеризованы спектрально

# Связь энтальпии активации с энергией активации

- $\Delta H^* = E_a - RT$
- $\Delta H^*$  - энтальпия активации
  
- $\Delta G = -2.3 RT \lg K_{\text{равн}}$

# Термодинамические уравнения для процесса активации

- $\Delta G = RT \ln K_s$  или  $\Delta G = -RT \ln K_{\text{равн}}$
- $\Delta G^* = -RT \ln K^*_{\text{равн}}$
- $\Delta G^* = \Delta H^* - T \Delta S^*$
- $\Delta G^*$  – свободная энергия активации
- $\Delta S^*$  - энтропия активации
- $\Delta H^*$  - энтальпия активации
- $E_a = \Delta H^* + RT$

# Термодинамические уравнения для процесса активации. Уравнение Эйринга

- $k$  – константа скорости (произведение двух экспонент)
- $k = k_b T/h e^{\Delta S^*/R} e^{-\Delta H^*/RT}$
- $h$  – постоянная Планка,
- $k_b$  – константа Больцмана (газовая константа в расчете на одну молекулу)
- Из этого уравнения видно, что теория переходного состояния предсказывает несколько иную, чем у Аррениуса, зависимость от температуры, хотя в обоих случаях она имеет экспоненциальный характер
- $\ln k = -E_a/RT + \ln A$ . По Аррениусу, зависимость  $\ln k$  от  $1/T$  дает прямую линию с наклоном  $= -E_a/R$ .

- По теории переходного состояния зависимость  $\ln k$  от  $1/T$  дает прямую линию с наклоном  $-(\Delta H^* + RT)R$
- Для большинства реакций  $\Delta H^*$  значительно больше, чем  $RT$ , поэтому наклон приблизительно равен  $-(\Delta H^*)R$  в соответствии с теорией Аррениуса
- Тогда  $\Delta H^* = E_a$

$$k = k_b T/h e^{\Delta S^*/R} e^{-\Delta H^*/RT}$$

- Уравнение Эйринга:
- Экспоненциальный член представлен произведением двух экспонент
- 1) вероятностный или ориентационный член  $\Delta S^*/R$
- 2) вторая экспонента содержит теплоту активации -  $\Delta H^*/RT$

- Если константу скорости реакции  $k$  и величину энергии активации  $E_a$  определить экспериментально, то можно рассчитать энтропию активации.
- Энтальпию активации  $\Delta H$  можно определить по уравнению Вант-Гоффа
- $(\ln K_2/K_1 = \Delta H (T_2 - T_1) / R(T_2 T_1))$
- или экспериментально методом **микрокалориметрии.**
- Для ферментативных реакций  $K_{равн} = 1/K_s$



# Уравнение Вант-Гоффа

- $\ln K_2/K_1 = \Delta H (T_2 - T_1) / R(T_2 T_1)$
- $K_2$  и  $K_1$  - константы равновесия при температуре  $T_2$  и  $T_1$
- $\ln K_2/K_1 = \Delta H/R (1/T_2 - 1/T_1)$