Kinetika fyzikálno-chemických procesov

Chemická a biochemická kinetika

Reálne biologické a fyzikálno-chemické procesy sú závislé na čase.

Termodynamika poskytuje informácie len o možnostiach priebehu procesov, nie o ich rýchlosti. Množstvo biologicky významných procesov, ktoré sú z termodynamickéko hľadiska spontánne, nemá veľkú rýchlosť (oxidácia glukózy, oxidácia proteínov a nukleových kyselín, rozpad biopolymérov na monoméry....).

Biochemický a biofyzikálny metabolizmus v biologických systémoch je determinovaný princípmi termodynamiky a kinetiky, zvyčajne však rýchlosť biologicky dôležitých procesov zohráva dôležitejšiu úlohu, než spontánnosť týchto procesov.

Úlohy (bio)chemickej kinetiky

Zisťovanie rýchlosti fyzikálno-chemických procesov, či reakcií.

Odhaľovanie mechanizmov týchto procesov a reakcií.

Sledovanie vplyvu okolitých podmienok (teplota, tlak, pH) na rýchlosť biologicky významných procesov.

Rýchlosti chemických reakcií

Rýchlosť chemickej reakcie závisí na zložení systému, teplote, tlaku, pH.

Chemická reakcia :

$$A + 2B \leftrightarrow 3C + D$$

Pre rýchlosť tejto reakcie platí:

$$v = -\,d[A]/dt = -\,(1/2).d[B]/dt = (1/3).d[C]/dt = d[D]/dt$$

Všeobecne je možné písať pre rýchlosť chemickej reakcie vzťah:

$$v = (1/\mu_j).d[J]/dt$$

μ_j – stechiometrický koeficient pre *j*-tú zlúčeninu zúčastňujúcu sa danej reakcie

$[v] = mol.dm^{-3}.s^{-1}$

Rýchlostné konštanty a rýchlostný zákon chemických reakcií

Rýchlosť chemických reakcií je zvyčajne úmerná koncentrácii reaktantov.

$$A+B \rightarrow C$$

$$v = k.[A].[B]$$

k – rýchlostná konštanta (nezávisí na koncentráciách reaktantov)

Rovnica, ktorá vyjadruje rýchlosť reakcie ako funkciu koncentrácií všetkých reaktantov vstupujúcich do reakcie sa nazýva rýchlostný zákon:

$$v = f([A], [B].....)$$

Rýchlostný zákon reakcie sa určuje experimentálne, nie je ho vždy možné odvodiť len na základe stechiometrie chemickej reakcie.

Poriadok chemickej reakcie

Ak pre rýchlosť chemickej reakcie platí: $v = k.\ [A]^a.\ [B]^b$, tak *a*(*b*) je poriadok chemickej reakcie vzhľadom k zlúčenine *a*(*b*).

Celkový poriadok chemickej reakcie je *a*+*b.*

Poriadok chemickej reakcie nemusí byť celočíselný.

$$[k] = (mol.dm^{-3})^{-(n-1)}\ .s^{-1}$$

n – poriadok chemickej reakcie

Chemická reakcia nultého poriadku

$$v = k$$

V tomto prípade rýchlosť reakcie nie je funkciou koncentrácií reaktantov. Je to špeciálny prípad, zvyčajne sa vyskytujúci pri enzýmových reakciách, kedy pri vysokých koncentráciách substrátu je rýchlosť reakcie nezávislá na jeho koncentrácii ($v = v_{max}$).

Reakcie prvého poriadku

$$A \rightarrow B$$

$$v = - d[A]/dt = k.[A]$$

Riešením tejto diferenciálnej rovnice získavame vzťah:

$$[A] = [A]_0 . e^{-k.t}$$

$[A]_0$ – koncentrácia A v čase t=0

$t_{1/2}$ – polčas chemickej reakcie, doba, za ktorú sa zníži počiatočná koncentrácia $[A]_0$ na polovicu

$$t_{1/2} = \ln 2/k$$

$t_{1/2}$ v tomto prípade nezávisí na počiatočnej koncentrácii A.

Ďalšou veličinou charakterizujúcou kinetiku chemickej reakcie je tzv. časová konštanta τ (doba, za ktorú klesne koncentrácia A na 1/e počiatočnej koncentrácie). Pre reakciu prvého poriadku platí:

$$\tau = 1/k$$

Reakcie druhého poriadku

$$A + A \rightarrow C \qquad v = -d[A]/dt = k.[A]^2$$

Riešením tejto rovnice získavame:

$$1/[A] = 1/[A]_0 + k.t$$

$[A]_0$ - koncentrácia molekúl A v čase t=0

$$t_{1/2} = 1/(k.[A]_0)$$

Hodnota polčasu tohto typu chemickej reakcie závisí na počiatočnej koncentrácii reaktantu (reaktantov):

$$A + B \rightarrow C \qquad v = -d[A]/dt = k.[A].[B]$$

Riešením tejto diferenciálnej rovnice získavame vzťah:

$$1/([B]_0-[A]_0).\ln([B].[A]_0/[A].[B]_0) = k.t$$

$[A]_0$, $[B]_0$ – hodnoty koncentrácií molekúl A a B v čase t=0

Za sebou idúce reakcie

Systém reakcií, v ktorých produkty jednej reakcie predstavuju reaktanty inej reakcie. Bežný jav v biologických systémoch.

$$A \xrightarrow{k_1} I \xrightarrow{k_2} P$$

$$d[A]/dt = - k_1.[A] \qquad d[I]/dt = k_1.[A] - k_2.[I] \qquad d[P]/dt = k_2.[I]$$

Predpokladajme, že v čase t = 0 $[A] = [A]_0$ $[I]=0$ $[P] =0$

Za týchto predpokladov získavame vyjadrenia:

$$[A]=[A]_0.e^{-k1.t} \qquad d[I]/dt=k_1.[A]_0.e^{-k1.t} - k_2.[I] \qquad [A] + [I] + [P] = [A]_0$$

Vyriešením týchto rovníc dostávame časové závislosti koncentrácií jednotlivých molekúl:

$$[I] = (k_1/(k_2-k_1)).\ (e^{-k1.t} - e^{-k2.t}).[A]_0$$

$$[P] = (1+(k_1.e^{-k2.t} - k_2.e^{-k1.t})/(k_2-k_1)).[A]_0$$

Rýchlosť určujúci krok v za sebou idúcich reakciách

Ak $k_2 >> k_1 \Rightarrow$ molekuly I ihneď prechádzajú do stavu P.

$$[P] = [A]_0 .(1-e^{-k1.t})$$

Rýchlosť tvorby molekúl P závisí len na rýchlostnej konštante $k_1 \Rightarrow$ prechod $A \rightarrow I$ je rýchlosť určujúcim krokom pre celú reakciu.

Rýchlosť určujúcim krokom za sebou idúcich reakcií je reakcia s najnižšou hodnotou k. Tento krok kontroluje rýchlosť celej reakcie.

Avšak rýchlosť určujúcim krok môže byť aj dôsledkom nízkej koncentrácie jedného z reaktantov v tomto kroku a tak nemusí zodpovedať procesu s najnižšou hodnotou k.

Určenie rýchlostného zákona

Ak koncentrácie všetkých reaktantov okrem jedného budú vysoké, vtedy sa mení v priebehu reakcie len koncentrácia tohto reaktantu

$$aA + bB \rightarrow cC \qquad v = k.\,[A]^a.[B]^b$$

$B \sim B_0$ počas celého priebehu reakcie, potom:

$$v = k.[A]^a.[B]_0^b = k_1.\,[A]^a$$

Zo závislosti počiatočnej rýchlosti v_O od počiatočnej koncentrácie $[A]_0$ sa dá určiť poriadok reakcie vzhľadom k zlúčenine A.

Takýmto prístupom sa dá určiť poriadok reakcie vzhľadom ku každému reaktantu.

Touto metódou sa nie v každom prípade podarí odhaliť rýchlostný zákon skúmanej reakcie (napr. ak vo vyjadrení rýchlostného zákona sa nachádzajú aj koncentrácie produktov).

Spätné chemické reakcie

Doteraz sme uvažovali len o reakciách prebiehajúcich jedným smerom. Ak koncentrácie produktov sú vysoké, treba uvažovať aj o spätnej reakcii.

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\leftrightarrow}} B \qquad v = d[A]/dt = -k_1.[A]+k_{-1}.[B]$$

V čase t = 0 $[A] = [A]_0$ a $[B] = 0$ a počas celého priebehu reakcie platí:

$$[A]+ [B] = [A]_0$$

Potom:

$$d[A]/dt = -k_1.[A] + k_{-1}.([A]_0-[A])$$

Riešenie tejto rovnice:

$$[A] = ((k_{-1}+k_1.e^{-(k1+k-1).t})/(k_1+k_{-1})).[A]_0$$

Ak $t \rightarrow \infty$, systém sa nachádza v rovnovážnom stave a platí:

$[A]_{eq} = (k_{-1}/(k_1+k_{-1}).[A]_0$ $\qquad$ $[B]_{eq} = [A]_0 - [A] = (k_1/(k_1+k_{-1}).[A]_0$

Rovnovážna konštanta pre skúmanú reakciu má hodnotu:

Relaxačné procesy

Pod relaxáciou rozumieme návrat systému do rovnovážneho stavu. Nejaká rýchla zmena vonkajších fyzikálnych podmienok (teplota, tlak, pH...) dostane systém z rovnováhy a potom sa sleduje kinetika prechodu do nového rovnovážneho stavu.

Metóda teplotného skoku (angl. temperature jump)

Laserový pulz, vybitie kondenzátora a iné procesy umožňujú náhlu zmenu teploty v systéme.

Relaxácia v procese A ↔ B (rýchlostné konštanty sú závislé od teploty)

Pred teplotným skokom pre rýchlosť reakcie platí:

$$d[A]/dt = - k_1.[A] + k_{-1}.[B]$$

Pre koncentrácie A a B v rovnovážnom stave platí:

$$k_1.[A]_{eq1} = k_{-1}.[B]_{eq1}$$

Relaxačné procesy

Po teplotnom skoku sa systém snaží dostať do novej rovnováhy.

$$k_2.[A]_{eq2} = k_{-2}.[B]_{eq2}$$

Označme x ako rozdiel medzi koncentráciou A(B) a novými rovnovážnymi hodnotami koncentrácií A_{eq2} (B_{eq2}).

$$[A] = x + [A]_{eq2} \qquad [B] = [B]_{eq2} - x$$

Pre rýchlosť reakcie pri zmenenej teplote platí:

$$d[A]/dt = - k_2.([A]_{eq2}+x) + k_{-2}.([B]_{eq2}-x) \qquad d[A]/dt = dx/dt$$

Riešením diferenciálnej rovnice získavame vzťah:

$$x = x_0.e^{-(k2+k-2).t}$$

x_0 - predstavuje rozdiel medzi hodnotami rovnovážnych koncentrácií molekúl A(B) pri dvoch rôznych teplotách

Z veľkosti rovnovážnej konštanty K_2 a priebehu relaxačnej kinetiky potom vieme stanoviť hodnoty k_2 a k

Teplotná závislosť rýchlostných konštánt – Arrheniusova rovnica

Rýchlostné konštanty väčšiny chemických reakcií s rastúcou teplotou narastajú. Pre mnoho reakcií sa experimentálne pozorovala lineárna závislosť log k od 1/T.

Arrheniusova rovnica:

$$\ln k = \ln A - E_a/(R.T) \qquad k = A.e^{-(Ea/(R.T))}$$

A - frekvenčný faktor
E_a - aktivačná energia

E_a môže nadobúdať aj záporné hodnoty, vtedy s rastom teploty klesá rýchlostná konštanta, avšak aktivačná energia má zvyčajne kladné hodnoty.

Pre niektoré reakcie nie je závislosť ln k od 1/T lineárna. Ne-arrheniusovské správanie je znakom, že kvantovomechanické tunelovanie hrá dôležitú úlohu v študovanej reakcii.

Interpretácia jednotlivých parametrov v Arrheniusovej rovnici

Aktivačná energia - minimálna kinetická energia, ktorú musia reaktanty mať, aby mohli vytvoriť aktivovaný komplex.

Aktivovaný komplex – prechodný stav počas priebehu chemickej reakcie, ktorý je výsledkom efektívnej zrážky reagujúcich molekúl atómov.

Konfigurácia aktivovaného komplexu sa nazýva prechodový stav (angl. transition state).

Faktor $e^{-(Ea/(R.T))}$ je možné interpretovať ako frakciu zrážok molekúl, ktoré majú dostatočnú kinetickú energiu na to, aby mohla prebehnúť reakcia.

Frekvenčný (pred-exponenciálny) faktor vyjadruje frekvenciu zrážok medzi molekulami.

Súčin $A.e^{-(Ea/(R.T))}$ poskytuje informáciu o rýchlosti účinných zrážok vedúcich k chemickej premene.

Experimentálne techniky na určenie rýchlostí chemických reakcií

Úlohou je zistiť koncentrácie jednotlivých zložiek reakčnej zmesi v danom čase t. Spôsob tohto určenia závisí od rýchlosti reakcie a od toho, aká fyzikálno-chemická vlastnosť (absorpcia, fluorescencia, elektrická vodivosť..) prítomných molekúl sa mení.

1. V danom čase sa z reakčnej zmesi odoberie vzorka na stanovenie koncentrácií prítomných molekúl (vhodné pre pomalé reakcie)

1. Prietokové metódy (angl. flow methods)

1. Metóda zastaveného toku (angl. stopped-flow method)

1. Zhášacie metódy (angl. quenching methods)

1. Záblesková fotolýza (angl. flash photolysis)

Teória prechodového stavu – Eyringova teória

Táto teória umožňuje kvantitatívne vyjadrenie rýchlostnej konštanty chemickej reakcie. Túto teóriu použijeme na získanie vyjadrenia k pre reakciu:

$$A + B \xrightarrow{k} P$$

Prvým krokom v reakcii je vytvorenie prechodového stavu (AB)* s následnou tvorbou produktu P.

$$A + B \overset{K}{\leftrightarrow} (AB)^* \overset{k^*}{\rightarrow} P$$

K predstavuje rovnovážnu konštantu pre tvorbu prechodového stavu.

$$d[P]/dt = k^*.\,[(AB)^*] = k^*.K.\,[A]\,[B] \quad \Rightarrow \quad k = k^*.K$$

Predpokladá sa, že ak sa systém dostane do prechodového stavu, potom rýchlosť prechodu do stavu produktov je úmerná frekvencii pohybu reakčnej koordináty. Na základe tohto predpokladu sa dá ukázať, že platí:

$$k^* = k_b.T/h$$

Teória prechodového stavu – Eyringova teória

Predpokladá sa, že ak sa systém dostane do prechodového stavu, potom rýchlosť prechodu do stavu produktov je úmerná frekvencii pohybu reakčnej koordináty. Na základe tohto predpokladu sa dá ukázať, že platí:

$$k^* = k_b.T/h$$

k_B - Boltzmannova konštanta

h - Planckova konštanta

Pre rýchlostnú konštantu skúmanej reakcie potom platí:

$$k = (k_b.T/h).K$$

Teória prechodového stavu – Eyringova teória

Rovnovážnu konštantu K pre tvorbu aktivovaného komplexu možno vyjadriť pomocou aktivačnej Gibbsovej energie, aktivačnej entalpie a aktivačnej entropie.

$$-R.T.\ln K = \Delta G^* = \Delta H^* - T.\Delta S^*$$

Vyjadrením hodnoty K z predchádzajúcej rovnice a dosadením do výrazu pre veľkosť rýchlostnej konštanty k získavame:

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

V porovnaní s Arrheniusovou rovnicou je hodnota predexponenciálneho faktora:

$$A = (k_b.T/h).e^{\Delta S^*/R}$$

a hodnota ΔH^* sa rovná aktivačnej energii E_A.