

XHMIKH KINH TI KH

Θερμοδυναμική :

A) πρόβλεψη για την πραγματοποίηση μιας αντίδρασης

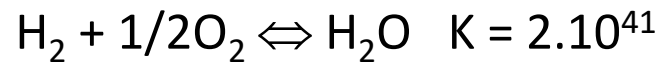
B) προσδιορισμός σταθεράς χημικής ισορροπίας (βαθμός αντίδρασης)

Μέγιστη δυνατή απόδοση

Απουσία της παραμέτρου του χρόνου

Αρχική και τελική κατάσταση του συστήματος

Απόδοση σε ορισμένο χρόνο



Αδυναμία της θερμοδυναμικής

A) στην πρόβλεψη της επίτευξης ορισμένου βαθμού αντίδρασης σε ορισμένο χρόνο

B) στην εύρεση του μηχανισμού των χημικών αντιδράσεων

Χημική Κινητική: μέτρηση και περιγραφή της ταχύτητας των χημικών αντιδράσεων

Νόμοι ταχύτητας: μαθηματικές εξισώσεις που περιγράφουν και προβλέπουν την πορεία των χημικών αντιδράσεων με βάση τα είδη που εμπλέκονται

Εμπλεκόμενα είδη:

- αντιδρώντα
- προϊόντα
- ενδιάμεσα (σταθερά είδη, εμφανίζονται μετά την έναρξη της και καταναλώνονται κατά την διάρκεια της, δεν εμφανίζονται στην στοιχειομετρική εξίσωση – δυνατότητα απομόνωσης, παρατήρησης σε ορισμένο χρόνο)
- ενεργοποιημένα σύμπλοκα (μη σταθερά, μη-δυνατή απομόνωση και παρατήρηση, πολύ μικρός χρόνος ζωής – εμφάνιση στην μεταβατική κατάσταση)
- Καταλύτες (μεταβάλλουν την ταχύτητα και την επιλεκτικότητα των αντιδράσεων, δεν καταναλώνονται)
- παρεμποδιστές ή αναστολείς (μειώνουν την ταχύτητα της αντίδρασης, προϊόν ως αναστολέας)
- Θεατές (εμπλέκεται στις συγκρούσεις με τα αντιδρώντα, ενδιάμεσα και προϊόντα, δεν μετασχηματίζεται χημικά κατά την αντίδραση)

Χημική κινητική: εμπειρική (ταυτότητα & συγκέντρωση κάθε χημικού είδους σε ορισμένο χρόνο)

Περιγραφή με εξισώσεις σε διαφορική ή ολοκληρωμένη μορφή

Διαφορική: τρόπος σύνδεσης της ταχύτητας με τις συγκεντρώσεις

Ολοκληρωμένη: τρόπος μεταβολής της συγκέντρωσης με τον χρόνο

Προσδιορισμός εξισώσεων με προσαρμογή κινητικών δεδομένων

Περιορισμός στις συνθήκες του πειράματος και προβλέψεις μόνο μέσα στα χρονικά περιθώρια του πειράματος

Μη-γνώση της δυναμικής της χημικής αντίδρασης

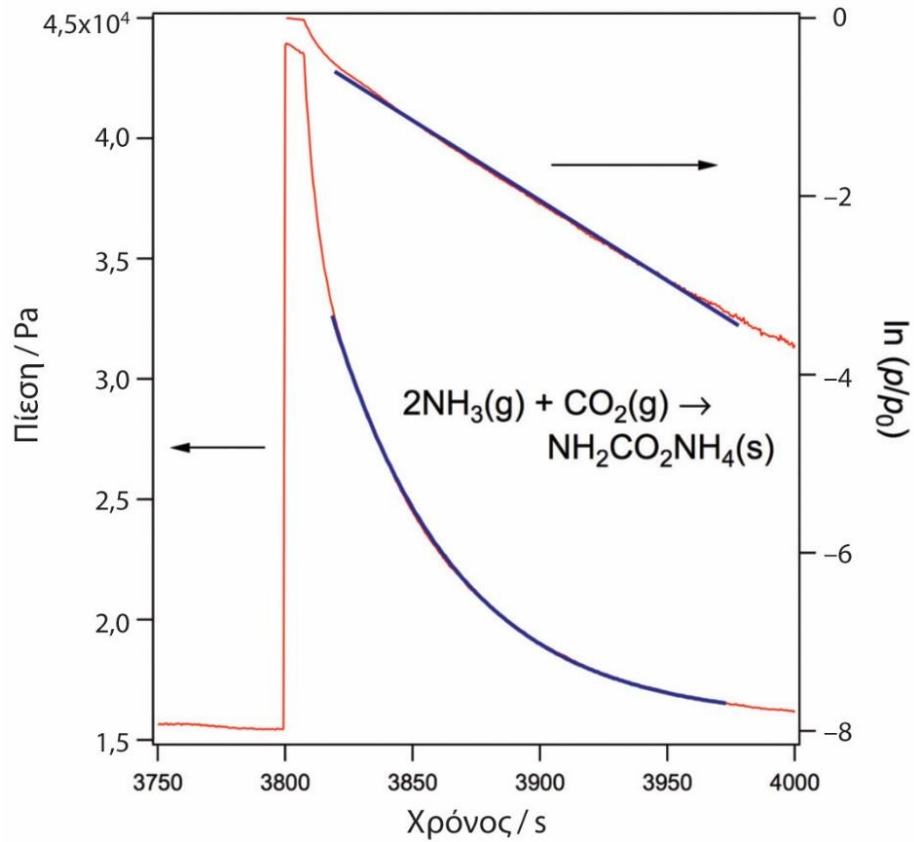
Εμπειρικοί νόμοι:

ισχύουν μόνο για τις συνθήκες του πειράματος,

αδυναμία πρόβλεψης σε αλλαγή των πειραματικών συνθηκών,

αύξηση του εύρους των εμπειρικών δεδομένων

Για την κατανόηση της μεταβολής των νόμων της ταχύτητας απαιτείται η γνώση της δυναμικής της αντίδρασης



Η εισαγωγή NH_3 και CO_2 σε γυάλινο σωλήνα σε θερμοκρασία δωματίου οδηγεί σε αντίδραση για τον σχηματισμό καρβαμϊδικού αμμωνίου

Η εξέλιξη της αντίδρασης παρακολουθείται μετρώντας τη συνολική πίεση

Αντιδράσεις σε

A) ένα στάδιο (στοιχειώδης αντίδραση)

B) περισσότερα από ένα στάδια (παράλληλα ή διαδοχικά)

Λεπτομερή στερεοχημική αναπαράσταση κάθε σταδίου

Μηχανισμός Χημικής Αντίδρασης

Μέτρηση ταχύτητας

Δεδομένα : χρόνος, συγκέντρωση

Δεν υπάρχουν γενικοί κανόνες για την εύρεση του μηχανισμού χημικής αντίδρασης από τους εμπειρικούς νόμους της ταχύτητας

Αντικείμενο Χημικής Κινητικής

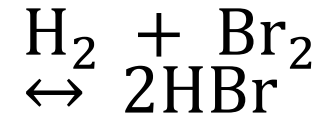
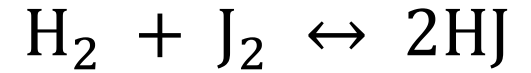
A) ταχύτητα χημικών αντιδράσεων

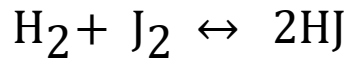
B) σχέση ταχύτητας και μηχανισμού χημικής αντίδρασης

Ομογενείς – Ετερογενείς αντιδράσεις

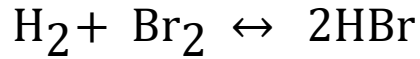
Κλειστά – Ανοικτά συστήματα (ως προς την ανταλλαγή ύλης με το περιβάλλον)

Δεν εξάγεται ο κινητικός νόμος από την στοιχειομετρία της αντίδρασης

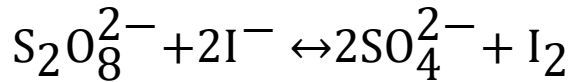




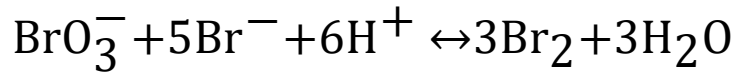
$$-\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$$



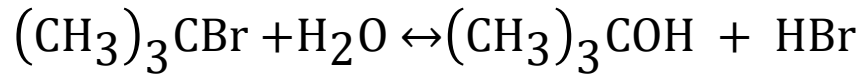
$$-\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{3/2}}{[\text{Br}_2] + k^*[\text{HBr}]}$$



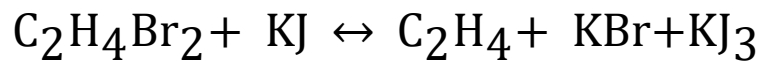
$$-\frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{dt} = k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{I}^-]$$



$$-\frac{d[\text{BrO}_3^-]}{dt} = k[\text{BrO}_3^-][\text{Br}^-][\text{H}^+]^3$$



$$-\frac{d[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]}{dt} = k[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$$



$$-\frac{d[\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2]}{dt} = k[\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2][\text{KJ}]$$

Διάσπαση Βιοδραστικών Ενώσεων (1)

Βιοδραστική ένωση (API : Active Pharmaceutical Ingredient)

Διάσπαση : φυσική, χημική, μικροβιακή

Μειούμενη σταθερότητα : more processing, more contact with water

Ταχύτερη διάσπαση β.ε. παρουσία εκδόχων, υγρασίας και βιομηχανικών διεργασιών

Φάρμακο : τελικό σκεύασμα, βιοδραστική ένωση – έκδοχα

Οι βιοδραστικές ενώσεις μπορούν να διασπασθούν σε υδατικό περιβάλλον αλλά και σε στερεή κατάσταση (δισκία, κόνεις)

Μπορούμε να προβλέψουμε την διάσπαση των βιοδραστικών ενώσεων από το είδος των χαρακτηριστικών ομάδων τους – συνήθως υπάρχουν περισσότεροι από έναν τρόποι διάσπασης

Εκτίμηση του χρόνου ζωής φαρμακευτικού σκευάσματος (καθορισμός **ημερομηνίας λήξης**)

Δοκιμές επιταχυνόμενης γήρανσης φαρμακευτικών σκευασμάτων (υγρασία : 75% – θερμοκρασία : 40°C)

Διάσπαση Βιοδραστικών Ενώσεων (2)

Συνηθέστερες αιτίες διάσπασης βιοδραστικών ενώσεων

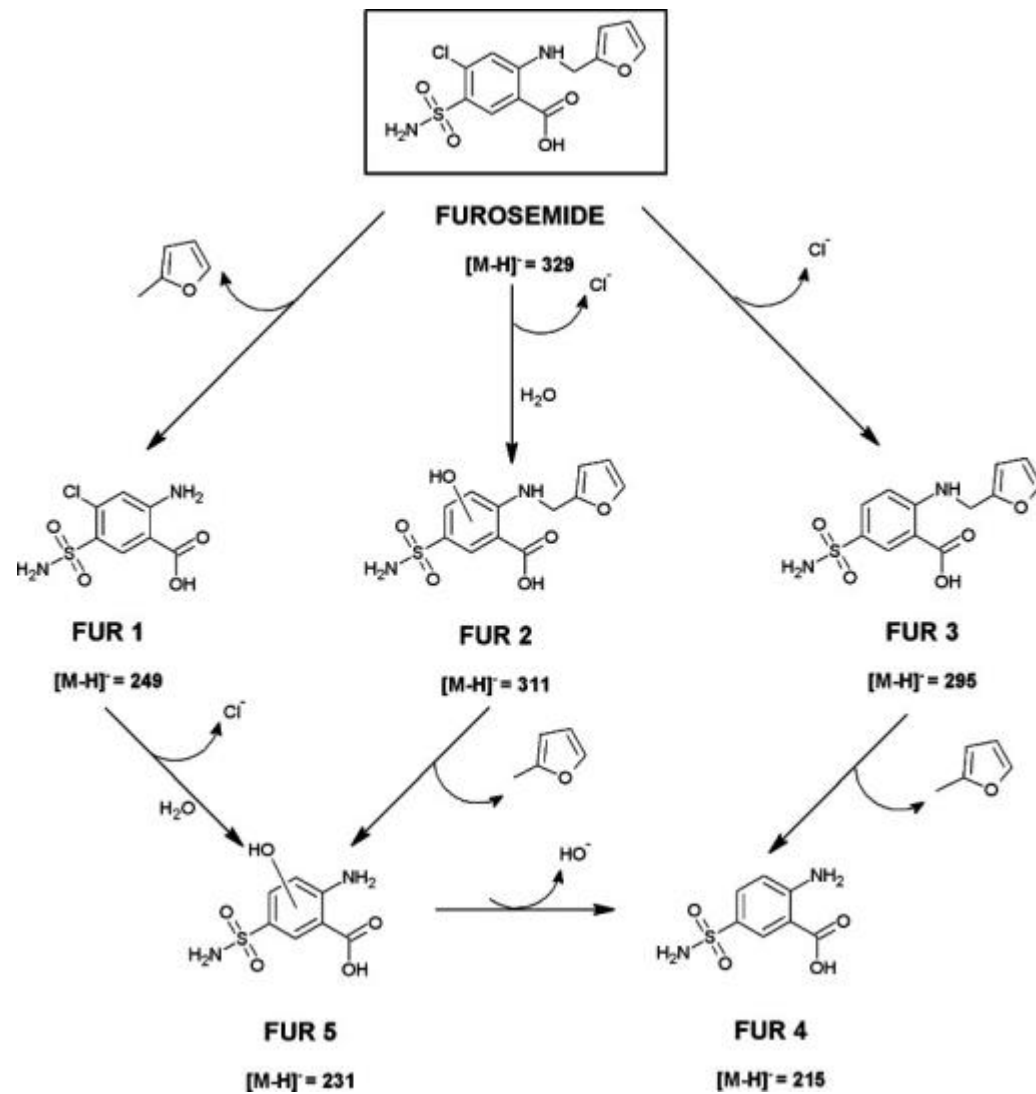
- α) υδρόλυση,
- β) οξείδωση,
- γ) ισομερίωση,
- δ) φωτοχημική διάσπαση και
- ε) πολυμερισμός.

Μεταβολή της πολυμορφικής φάσης της API από την εφαρμογή ταυτόχρονης θέρμανσης – καταπόνησης (προσδιορισμός βαθμού μετατροπής από την πίεση συμπίεσης, ενέργεια της συμπίεσης)

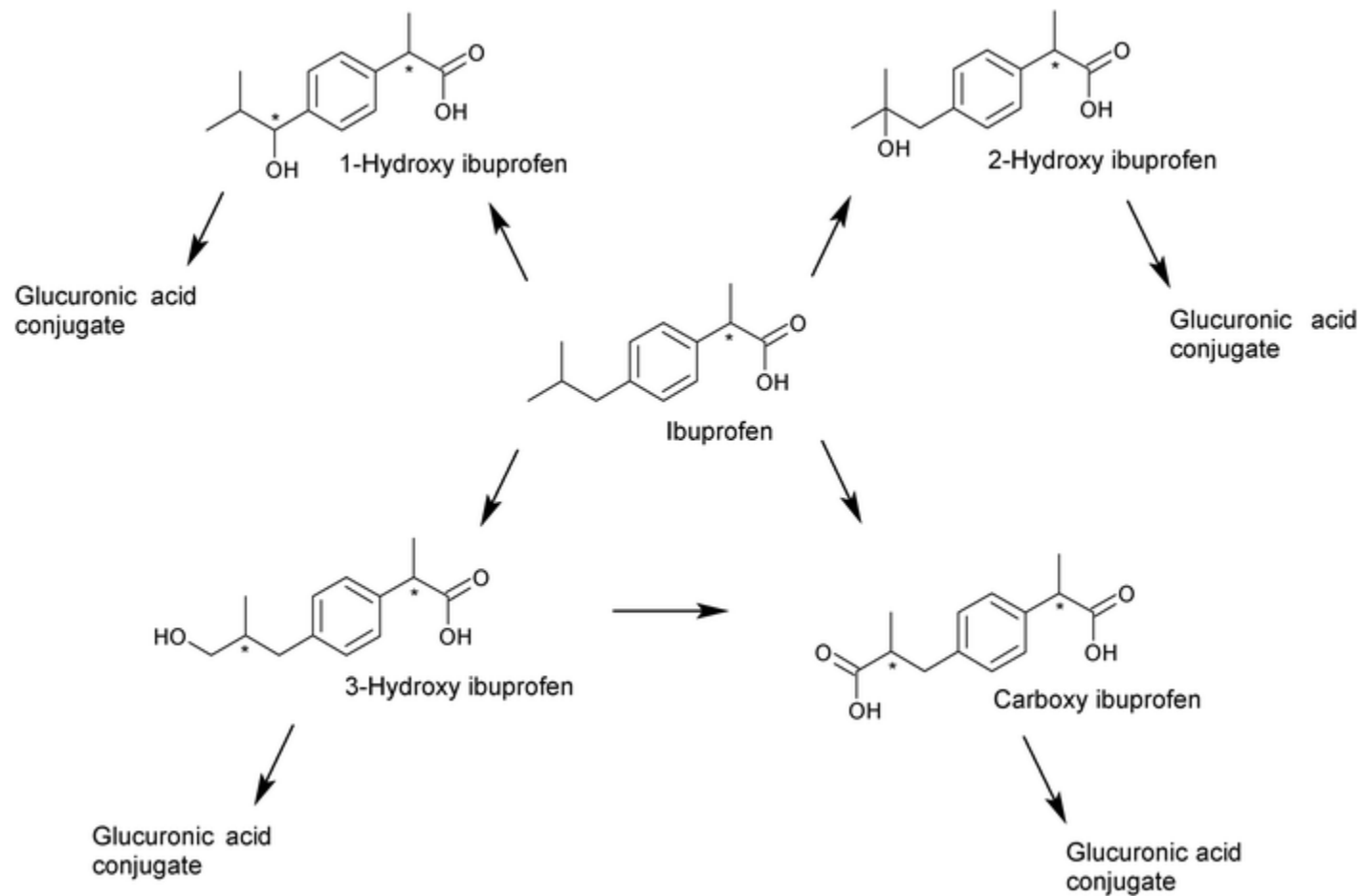
Μείωση του ρυθμού διάσπασης βιοδραστικών ενώσεων με

- α) την κατάλληλη μορφοποίηση τους και
- β) την αποθήκευση τους σε κατάλληλες συνθήκες

Διάσπαση Βιοδραστικών Ενώσεων (3)



Διάσπαση Βιοδραστικών Ενώσεων (4)



Χημική Διάσπαση Βιοδραστικών Ενώσεων (1)

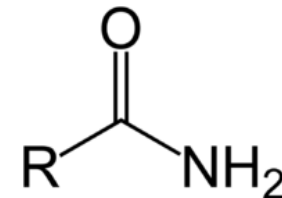
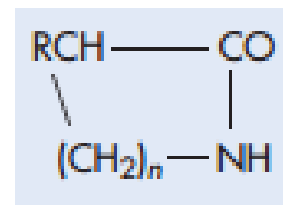
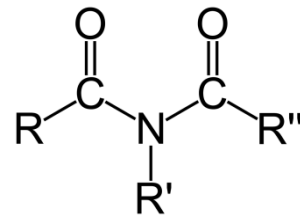
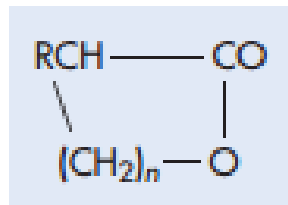
Υδρόλυση

Ομάδες : εστέρες, λακτάμες, λακτόνες, αμίδια, ιμίδια και καρβαμίδια

Ειδική όξινη κατάλυση (υδρόλυση καταλυόμενη από H^+)

Ειδική βασική κατάλυση (υδρόλυση καταλυόμενη από OH^-)

Βιοδραστικές ενώσεις μπορούν να σταθεροποιηθούν σε διαλύματα με κατάλληλη επιλογή pH και μεταβολή της διηλεκτρικής σταθεράς με την προσθήκη αναμίξιμων μη-υδατικών διαλυτών (ορισμένες περιπτώσεις)



Χημική Διάσπαση Βιοδραστικών Ενώσεων (2)

Οξειδωση : προσθήκη ηλεκτρο-αρνητικού ατόμου ή ρίζας, απομάκρυνση ηλεκτροθετικού ατόμου, ρίζας ή ηλεκτρονίου

Οξειδωτική διάσπαση μπορεί να συμβεί με αυτο-οξείδωση (αντίδραση μη-καταλυόμενη, προχωρά αργά υπό την επίδραση μοριακού οξυγόνου ή μπορεί να συμβεί με διεργασίες που περιλαμβάνουν τρεις διαδοχικές αντιδράσεις (έναρξη, διάδοση, τερματισμός)

Βιοδραστικές ενώσεις που διασπώνται με οξείδωση : στερόλες, στεροειδή, πολύ-ακόρεστα λιπαρά οξέα, phenothiazines, polyene antibiotics (συζυγείς διπλοί δεσμοί)

Για την αποφυγή της οξείδωσης λαμβάνονται προφυλάξεις στην βιομηχανική διαδικασία και στην αποθήκευση όπως

- A) απομάκρυνση οξυγόνου με N_2 ή CO_2 από τις συσκευασίες,
- B) αποφυγή επαφής β.ε. με ιόντα βαρέων μετάλλων (Fe, Co, Ni) που καταλύουν την οξείδωση
- Γ) αποθήκευση σε χαμηλές θερμοκρασίες και
- Δ) προσθήκη αντιοξειδωτικών

Χημική Διάσπαση Βιοδραστικών Ενώσεων (3)

Ισομερίωση

Μετατροπή της API σε οπτικό ή γεωμετρικό ισομερές, τα οποία συχνά έχουν μικρότερο θεραπευτικό αποτέλεσμα

Αδρεναλίνη (επινεφρίνη : ρακεμοποίηση σε όξινο περιβάλλον)

Τετρακυκλίνες (επιμερίωση σε όξινο περιβάλλον)

Κεφαλοσπορίνες (ισομερίωση καταλυόμενη από βάση)

Vitamin-A (cis-trans ισομερίωση)

Πολυμερισμός

Όταν δύο ή περισσότερα ίδια μόρια σχηματίζουν μεγάλου μεγέθους ένωση με συνένωση

Αμινο-πενικιλίνες (amplicilin sodium σε υδατικό περιβάλλον)

Φορμαλδεΰδη

Χημική Διάσπαση Βιοδραστικών Ενώσεων (4)

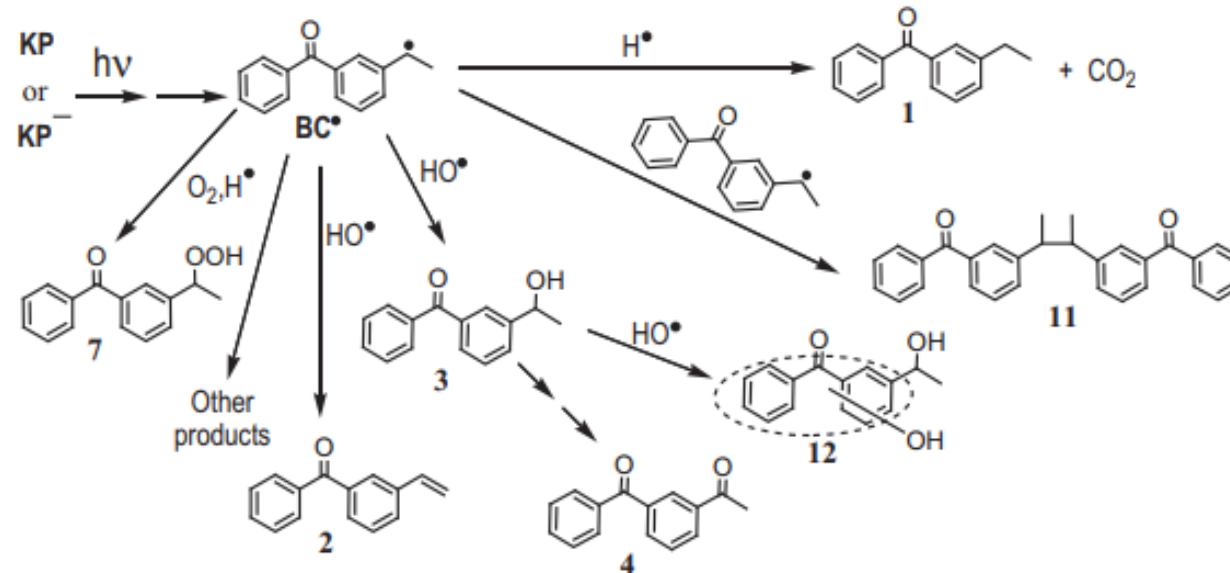
Φωτοχημική Διάσπαση

Μπορεί να συμβεί στην αποθήκευση αλλά και στην χρήση

(β.ε. στα μάτια ή σε επιφανειακά αγγεία – επίδραση ακτινοβολίας)

Phenothiazines, Hydrocortisone, Prednisolone, Riboflavin, Ascorbic acid, folic acid

Προστασία σκευασμάτων με χρήση σκουρόχρωμων περιεκτών ($\lambda < 470\text{nm}$), αποθήκευση σε σκοτεινό χώρο, χρήση πολυμερικών υμενίων που περιέχουν χημικές ενώσεις που απορροφούν στο UV



Κινητικές Εξισώσεις (1)

Κινητικές εξισώσεις : εμπειρικοί νόμοι της ταχύτητας των χημικών αντιδράσεων

Ορισμός της ταχύτητας αντίδρασης

Αντιδρώντα : μείωση της συγκέντρωσης (της πίεσης) (αρνητική τιμή)

Προϊόντα : αύξηση της συγκέντρωσης (της πίεσης) (θετική τιμή)

Η μερική πίεση ανάλογη της ποσότητας του αερίου

Διαστάσεις ταχύτητας :

(συγκέντρωση)·(χρόνος)⁻¹ : mol.dm⁻³.s⁻¹

Αέρια συστήματα : atm.s⁻¹

Πειραματικός προσδιορισμός

Πειραματικά δεδομένα: χρόνος - συγκέντρωση

A) σταθερή θερμοκρασία (σταθερός όγκος)

B) μέτρηση χρόνου

Γ) μέτρηση συγκέντρωσης : συνεχής - ασυνεχής

$$R = k(T) \cdot f(c_A, c_B, \dots)$$



$$R = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{dc_B}{dt} = +\frac{1}{3} \frac{dc_C}{dt}$$

Ταχύτητα της αντίδρασης είναι ο ρυθμός μεταβολής του αριθμού των moles ενός υποθετικού προϊόντος με στοιχειομετρικό συντελεστή 1

Κινητικές Εξισώσεις (2)

Τάξη και Μοριακότητα Χημικής Αντίδρασης

Μοριακότητα: αριθμός ειδών που συγκρούονται

Αδυναμία πρόβλεψης της κινητικής εξίσωσης από την στοιχειομετρία της αντίδρασης

Πρώτης τάξης ως προς H_2 ή J_2 ξεχωριστά και δευτέρας τάξεως συνολικά

Σταθερή συγκέντρωση ενός από τα αντιδρώντα (Ψευδο n-τάξεως)

Υδρόλυση εστέρων σε όξινο περιβάλλον

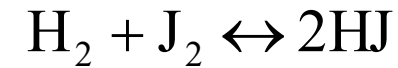
Υδρόλυση Crystal Violet σε αλκαλικό περιβάλλον

Αντιδράσεις σε ένα στάδιο: μοριακότητα = τάξη της αντίδρασης

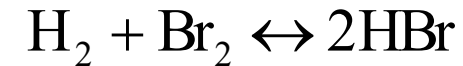
Μονομοριακές – Διμοριακές – Τριμοριακές (σπάνια)

Μοριακότητα : ακέραιος αριθμός

Τάξη : κλασματικός ή και αρνητικός (πολύπλοκος μηχανισμός)



$$\frac{d[HJ]}{dt} = k[H_2][J_2]$$



$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + k'[HBr]/[Br_2]}$$

$$R = kc_A^\alpha c_B^\beta \dots$$

$$n = \alpha + \beta + \gamma + \dots$$

Κινητικές Εξισώσεις (3)

Καθορίζον την ταχύτητα στάδιο : βραδύτερο στάδιο

Μονομοριακό μηχανισμό (αλλοίωση ενός μορίου)

Διμοριακό μηχανισμό (σύγκρουση δύο μορίων)

Τάξη αντίδρασης → πειραματική κινητική εξίσωση

Μοριακότητα → στοιχειώδεις αντιδράσεις (μηχανισμός χημικής αντίδρασης)

Σταθερά Ταχύτητας Χημικής Αντίδρασης

Σταθερά ταχύτητας : σταθερή σε όλη την διάρκεια της αντίδρασης

Εξαρτάται μόνο από την θερμοκρασία

[συγκεντρώσεις] = 1 mol.dm⁻³ : ειδική ταχύτητα της αντίδρασης

Διαστάσεις : (συγκέντρωση)¹⁻ⁿ·(χρόνος)⁻¹

Πρώτης τάξης : s⁻¹

Δευτέρας τάξης : dm³·mol⁻¹·s⁻¹

Τρίτης τάξης : dm⁶·mol⁻²·s⁻¹

Μέθοδοι για την μελέτη της κινητικής χημικής αντίδρασης (1)

➤ Μέθοδος της Ολοκλήρωσης

Συλλογή των πειραματικών δεδομένων και εφαρμογή τους σε συγκεκριμένες εξισώσεις που αντιστοιχούν σε καθορισμένες κινητικής χημικών αντιδράσεων – προσδιορισμός της κινητικής χημικής αντίδρασης με την καλύτερη προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων

➤ Διαφορική Μέθοδος

Η ταχύτητα, u , μιας n -ιοστής τάξης αντίδρασης είναι ανάλογη με την n -ιοστή δύναμη της συγκέντρωσης του αντιδρώντος

$$u = k[A]^n$$

$$\log u = n \log[A] + \log k$$

Προσδιορίζοντας την αρχική ταχύτητα σε διαφορετικές συγκεντρώσεις του A , προσδιορίζουμε την τιμή του n από την γραφική παράσταση του $\log u$ έναντι του $\log[A]$

Η χρήση αρχικής ταχύτητας αποφεύγει επιπλοκές από τυχόν επίδραση των προϊόντων στην ταχύτητα της αντίδρασης

Μέθοδοι για την μελέτη της κινητικής χημικής αντίδρασης (2)

➤ Μέθοδος του Χρόνου Ημιζωής

Προσδιορίζεται η εξάρτηση του χρόνου ημιζωής από την αρχική συγκέντρωση

Με την χρήση των εξισώσεων για τον χρόνο ημιζωής για συγκεκριμένες κινητικές χημικών αντιδράσεων προσδιορίζεται η τάξη της αντίδρασης

Ο χρόνος ημιζωής για τις αντιδράσεις πρώτης τάξης είναι ανεξάρτητος της αρχικής συγκέντρωσης του αντιδρώντος

➤ Μέθοδος της Απομόνωσης

Εφαρμόζεται στις αντιδράσεις με περισσότερα από ένα αντιδρώντα, διατήρηση σταθερής συγκέντρωσης σε όλα εκτός από ένα αντιδρών

Μέτρηση της αρχικής ταχύτητας ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του αντιδρώντος

Επανάληψη της διαδικασίας για κάθε αντιδρών

Μέθοδος της Απομόνωσης(1)

Μέτρηση της συγκέντρωσης ενός αντιδρώντος με τον χρόνο

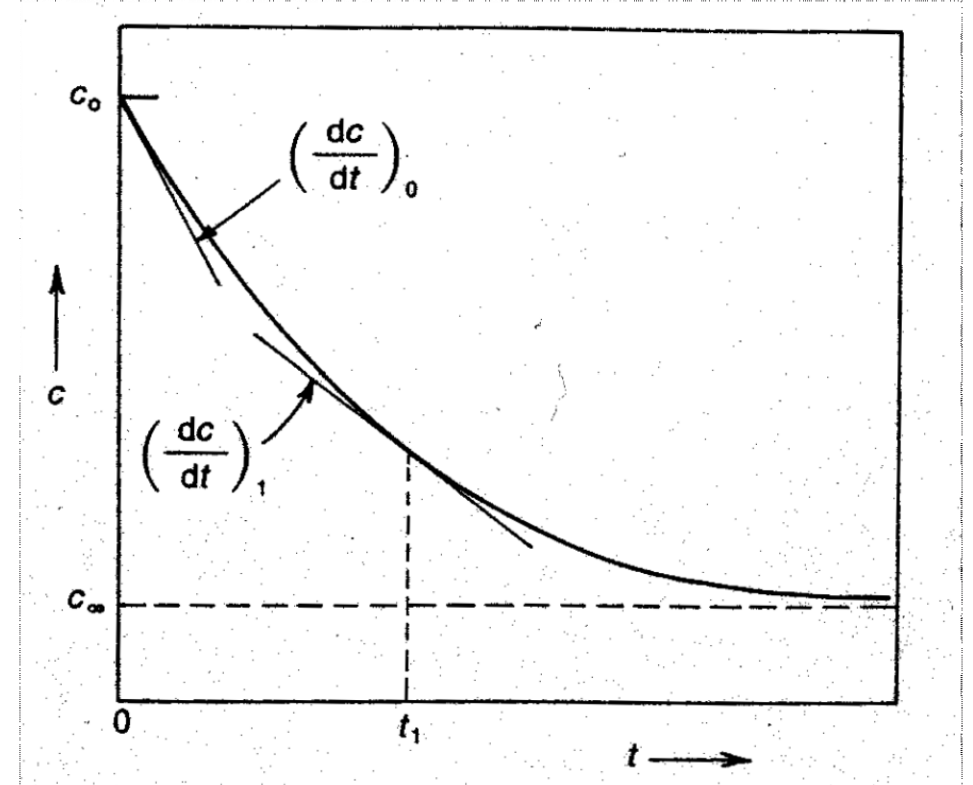
$$t = 0 \text{ s} : C_A = (C_A)_0$$

Μείωση με τον χρόνο

$$t = \infty : C_A = (C_A)_\infty$$

Ταχύτητα σε χρόνο t_1 : $-(dC_A/dt)_1$

Η ταχύτητα προσδιορίζεται γραφικά ή με παραγωγή



Γενική εξίσωση:

$$R = kC_A^\alpha C_B^\beta C_\Gamma^\gamma \dots \rightarrow$$

$$\log R = \log k + \alpha \cdot \log C_A + \beta \cdot \log C_B + \gamma \cdot \log C_\Gamma + \dots$$

Μέθοδος της Απομόνωσης (2)

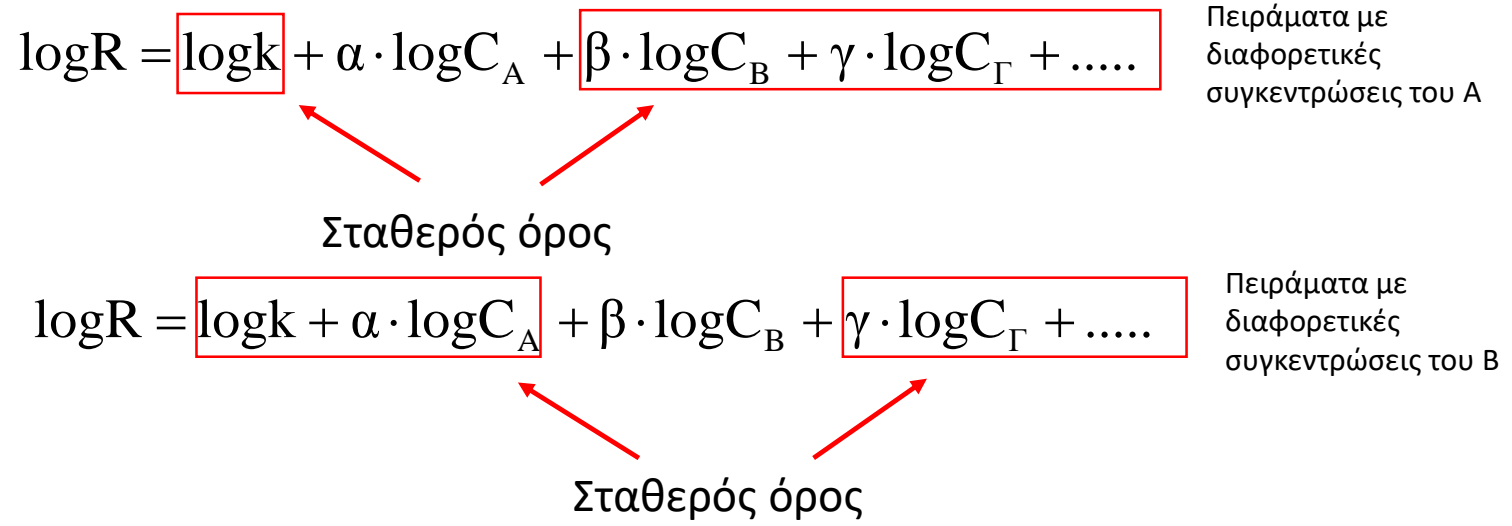
Εφαρμογή για κάθε συστατικό ξεχωριστά και για διαφορετικές συγκεντρώσεις – σταθερές οι συγκεντρώσεις των υπολοίπων

Γραφική παράσταση του $\log[-(dC_A/dt)_0]$ έναντι του $\log C_A$: κλίση = α
(προσδιορισμός της τάξης της αντίδρασης για κάθε συστατικό ξεχωριστά)

Προσδιορισμός της ολικής τάξης αντίδρασης και της σταθεράς k

Χρειάζονται τουλάχιστον 5 πειράματα για κάθε αντιδρών της αντίδρασης

Χρονοβόρα μέθοδος – απαιτεί μεγάλο αριθμό πειραμάτων - παρέχει ασφαλή αποτελέσματα



Μέθοδος της Ολοκλήρωσης

Κινητική εξίσωση : διαφορική εξίσωση

Πειραματικά δεδομένα : C_A , t

Ολοκλήρωση της εξίσωσης για καθορισμένες τιμές των α , β , γ ... \rightarrow αναλυτική εξίσωση C_A έναντι t

Προσδιορισμός της αναλυτικής εξίσωσης που ακολουθούν τα πειραματικά δεδομένα

Τάξη της αντίδρασης καθορίζεται από τις καθορισμένες τιμές των α , β , γ , .. που έχουν ορισθεί στην αντίστοιχη εξίσωση

Λιγότερο γενική από την μέθοδο της απομόνωσης

Χρειάζεται μικρότερο αριθμό πειραματικών δεδομένων

Κινητική μηδενικής τάξης

Κινητική πρώτης τάξης με ένα αντιδρών

Κινητική δεύτερης τάξης με ένα αντιδρών

Κινητική n -τάξης με ένα αντιδρών

Κινητική δεύτερης τάξης με δύο αντιδρώντα

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^\alpha C_B^\beta C_\Gamma^\gamma \dots$$

Κινητική Μηδενικής Τάξεως για ένα αντιδρών (1)

Η ταχύτητα είναι ανεξάρτητη της συγκέντρωσης των αντιδρώντων

Παραδείγματα :

φωτοσύνθεση,

προσβολή φωτογραφικού film από το φως,

αντιδράσεις στην επιφάνεια των μετάλλων

Ολοκλήρωση ανάμεσα σε χρόνο $t_1 = 0$ και $t_2 = t$

Γραφική παράσταση του όρου C έναντι του χρόνου t : ευθεία με κλίση ίση με $-k$

Χρόνος ημιζωής, $t_{1/2}$: εξαρτάται από την αρχική συγκέντρωση

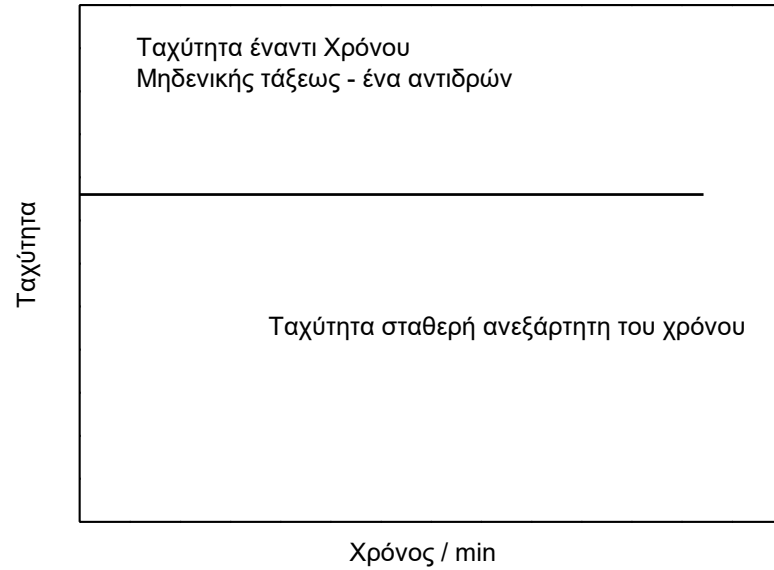
$$-\frac{dC}{dt} = k \rightarrow -dC = k \cdot dt \rightarrow$$

$$-\int_{C_0}^C dC = k \int_0^t dt \rightarrow C_0 - C = kt \rightarrow$$

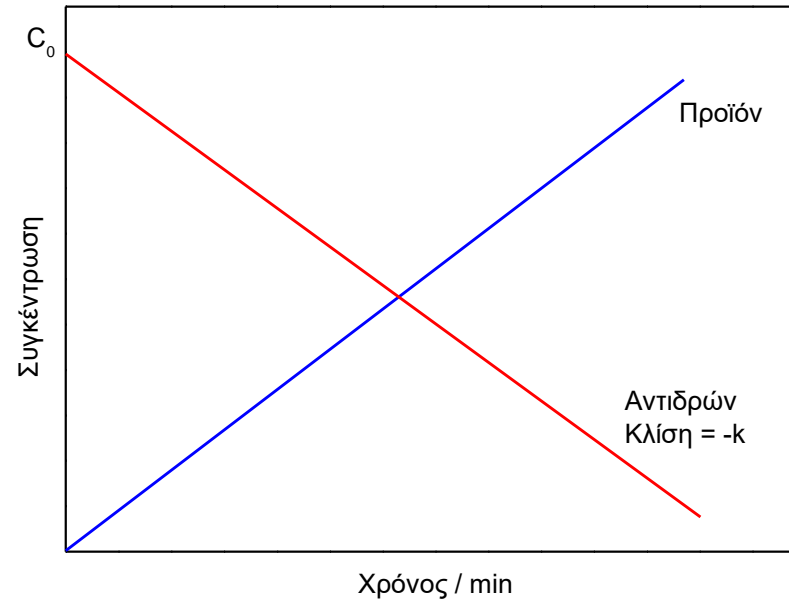
$$C = C_0 - kt$$

$$t_{1/2} = \frac{C_0}{2k}$$

Κινητική Μηδενικής Τάξεως για ένα αντιδρών (2)



Ταχύτητα σταθερή σε όλη την διάρκεια της αντίδρασης



Γραμμική μεταβολή της συγκέντρωσης με τον χρόνο

Κινητική Πρώτης Τάξεως για ένα αντιδρών (1)

Σύγκριση της ολοκληρωμένης εξίσωσης με τα πειραματικά δεδομένα

Ολοκλήρωση ανάμεσα σε χρόνο $t_1 = 0$ και $t_2 = t$

A) Γραφική παράσταση του $\ln C$ έναντι του χρόνου, t : ευθεία με κλίση ίση με $-k$

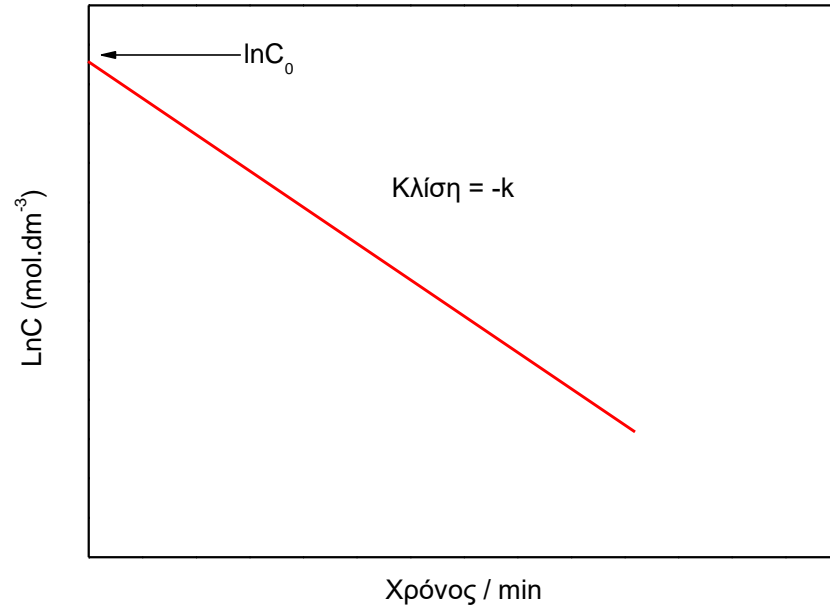
B) Χρόνος υποδιπλασιασμού – ανεξάρτητος της αρχικής συγκέντρωσης του αντιδρώντος

$$-\frac{dC}{dt} = kC \rightarrow -\frac{dC}{C} = k \cdot dt \rightarrow$$

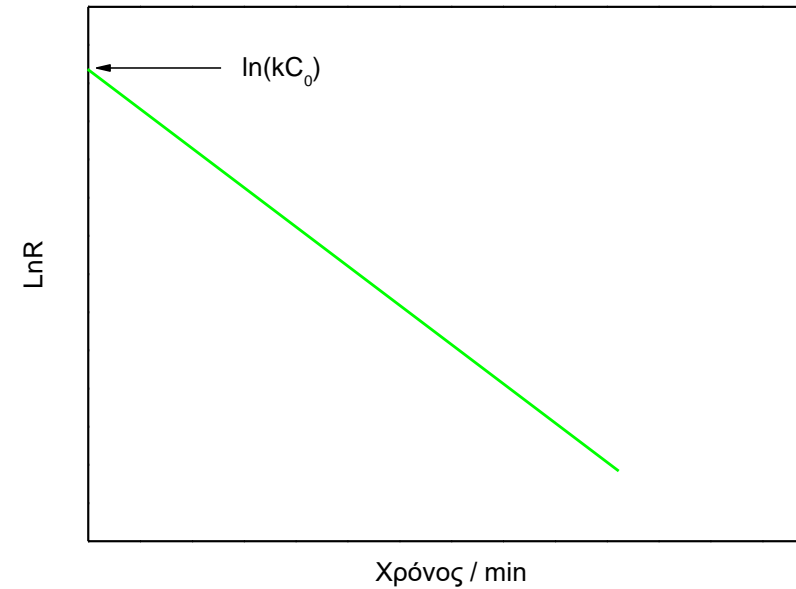
$$-\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = k \int_0^t dt \rightarrow \ln C_0 - \ln C = kt \rightarrow$$

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt \rightarrow C = C_0 \cdot e^{-kt}$$

Κινητική Πρώτης Τάξεως για ένα αντιδρών (2)



Γραμμική μεταβολή του λογάριθμου της συγκέντρωσης με τον χρόνο



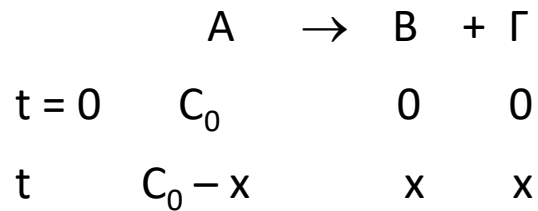
Γραμμική μείωση του λογάριθμου της ταχύτητας με τον χρόνο

Κινητική Πρώτης Τάξεως για ένα αντιδρών (3)

Υπολογισμός του χρόνου υποδιπλασιασμού

Ανεξάρτητος της αρχικής συγκέντρωσης

Μαθηματική ανάλυση με την μέτρηση του προϊόντος της αντίδρασης



Διάσπαση ραδιενεργών πυρήνων: κινητική πρώτης τάξης – ανεξάρτητη πολλών παραγόντων

λ: σταθερά διάσπασης ραδιοϊσοτόπου

Μέτρηση χρόνου ημιζωής ισοτόπων

Ραδιοχρονολόγηση

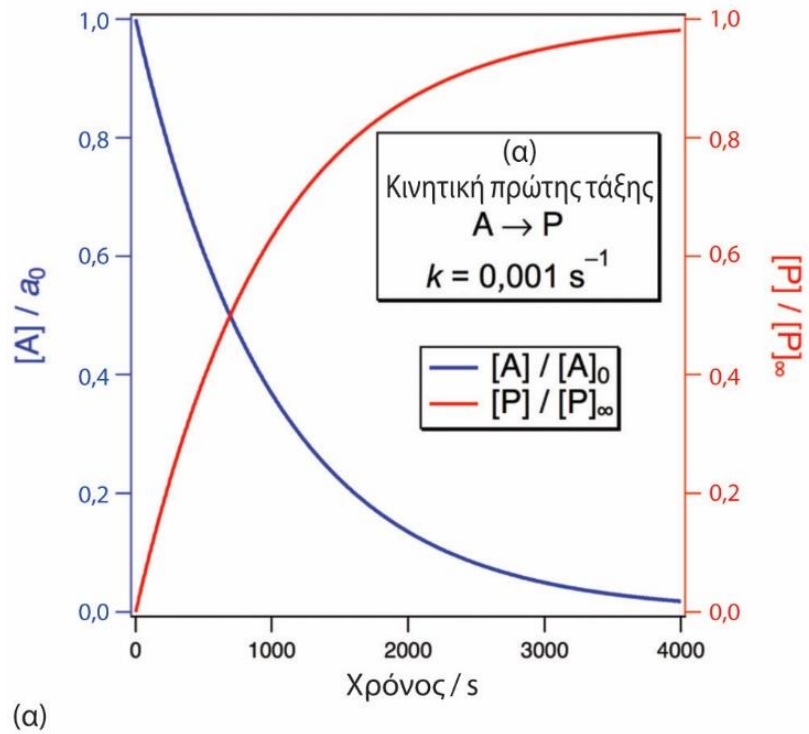
$$C = C_0 e^{-kt} \rightarrow \frac{C_0}{2} = C_0 e^{-kt_{1/2}} \rightarrow$$

$$\ln 2 = kt_{1/2} \rightarrow t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$$

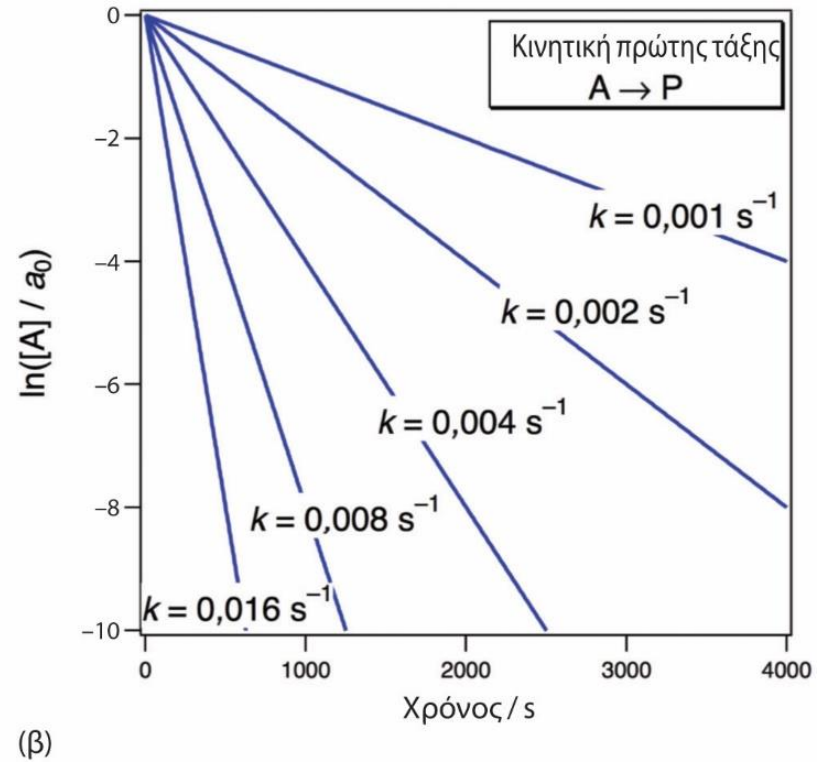
$$\ln \frac{C_0}{C_0 - C} = kt$$

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N \rightarrow \dots \rightarrow N = N_0 e^{-\lambda t}$$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{\lambda}$$



Μεταβολή της συγκέντρωσης του αντιδρώντος και του προϊόντος με τον χρόνο



Παρατηρήστε πως η συγκέντρωση μειώνεται πιο γρήγορα με την αύξηση της σταθεράς ταχύτητας

Κινητική n-τάξεως για ένα αντιδρών

$$-\frac{dC}{dt} = kC^n \rightarrow -\frac{dC}{C^n} = k \cdot dt \rightarrow -\int_{C_0}^C \frac{dC}{C^n}$$

$$= k \int_0^t dt \rightarrow$$

$$\frac{1}{n-1} * \frac{1}{C^{n-1}} = kt + I$$

$$I = \frac{1}{n-1} * \frac{1}{C_0^{n-1}} \quad (t = 0 : c = c_0)$$

$$\frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}} \right) = kt : n \geq 2$$

$$a) n = 2 : \frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + kt \quad \text{και} \quad \frac{1}{C_0 - x} = \frac{1}{C_0} + kt$$

$$b) n = 3 : \frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_0^2} + 2kt$$

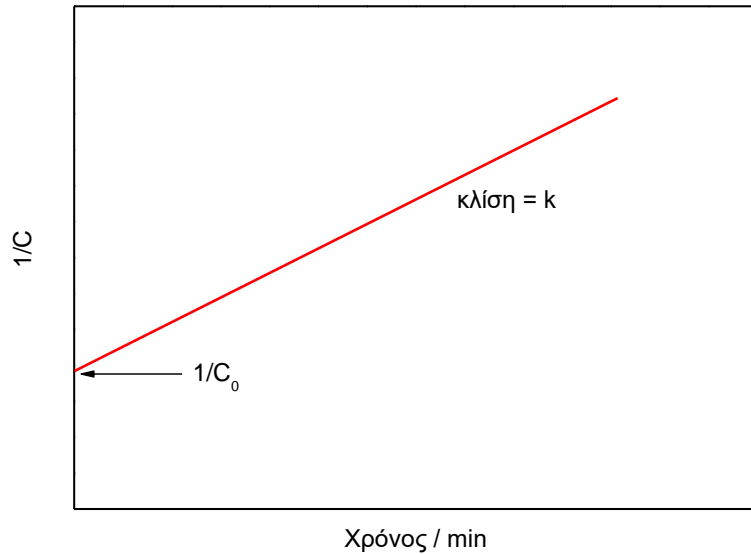
Σύγκριση με τις πειραματικές τιμές :

a) αντικατάσταση στις εξισώσεις για $n = 2$ και $n = 3$ και υπολογισμός της k

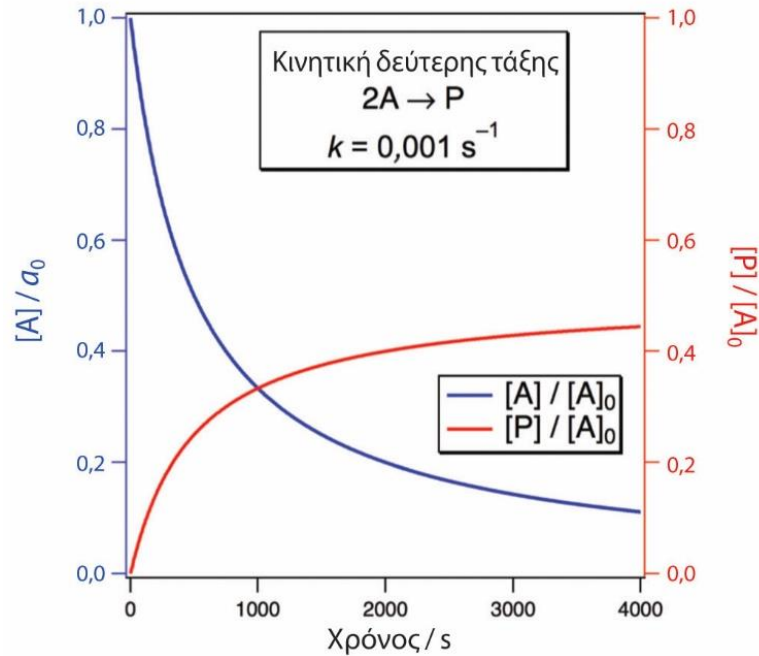
b) γραφική παράσταση του όρου $1/C$ ή $1/C^2$ έναντι του χρόνου : ευθεία με κλίση ίση με $2k$

c) από την γενική σχέση για τον χρόνο υποδιπλασιασμού – εξαρτάται από την αρχική συγκέντρωση του αντιδρώντος

Κινητική δευτέρας τάξεως για ένα αντιδρών

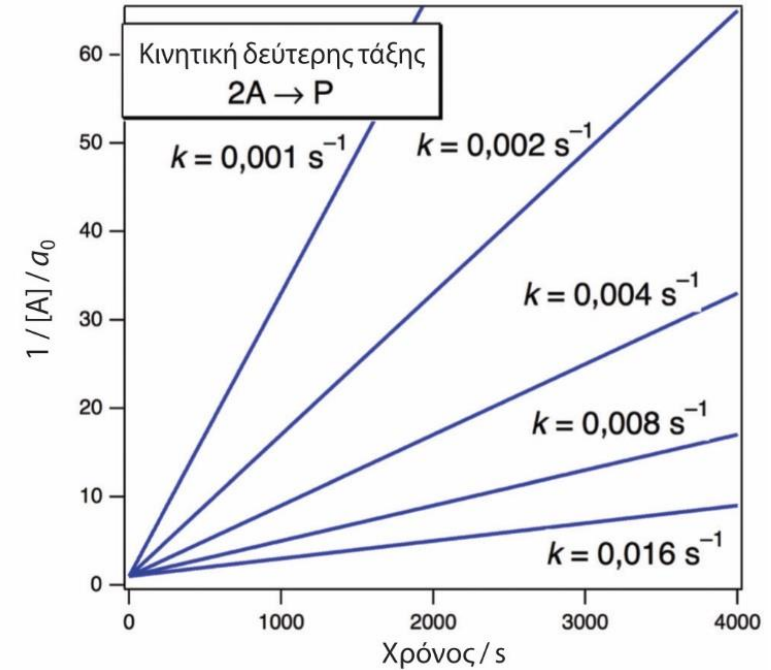


Μεταβολή του αντιστρόφου της συγκέντρωσης με τον χρόνο



(α)

Μεταβολή της συγκέντρωσης του αντιδρώντος και του προϊόντος με τον χρόνο



(β)

Μεταβολή του αντιστρόφου της συγκέντρωσης με τον χρόνο για διαφορετικές σταθερές αντίδρασης

Κινητική n-τάξεως για ένα αντιδρών – Χρόνος Υποδιπλασιασμού

Χρόνος Υποδιπλασιασμού

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)kC_0^{n-1}}$$

$$\text{a) } n = 2 : t_{1/2} = \frac{1}{kC_0}$$

$$\text{b) } n = 3 : t_{1/2} = \frac{3}{2} \frac{1}{kC_0^2}$$

Μέθοδος του χρόνου ημιζωής

Χρόνος υποδιπλασιασμού – προσδιορισμός τάξης αντίδρασης

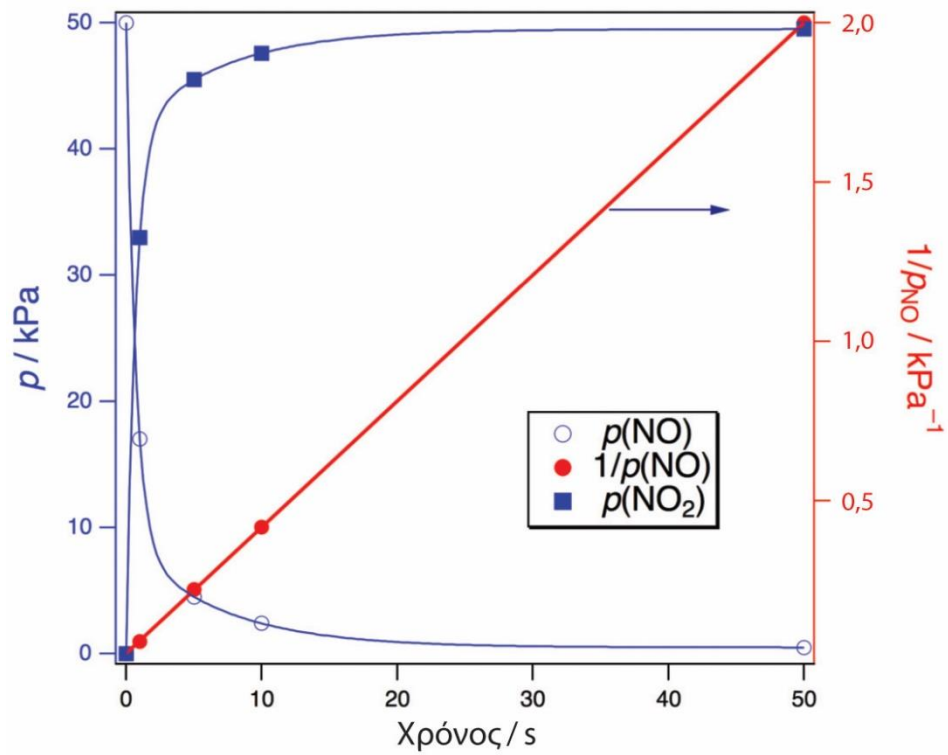
$$\log t_{1/2} = \log f - (n-1)\log C_0$$

Γραφική παράσταση του $\log t_{1/2}$ έναντι του $\log C_0$ δίνει κλίση ίση με $1-n$

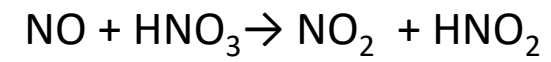
$f(n, k)$: συνάρτηση των σταθερών n και k

Κινητική πρώτης τάξεως με ένα αντιδρών :

χρόνος υποδιπλασιασμού ανεξάρτητος της αρχικής συγκέντρωσης



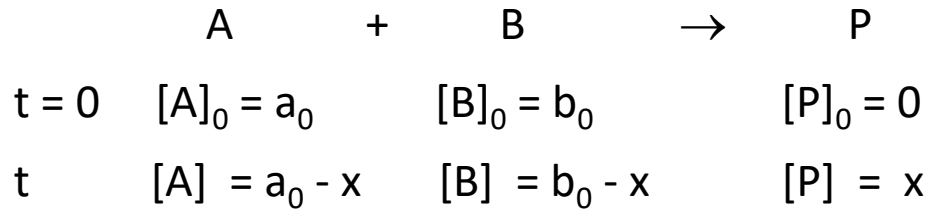
Μεταβολές της πίεσης στα αντιδρώντα και στα προϊόντα για την αντίδραση δεύτερης τάξης με δύο αντιδρώντα



Κινητική δευτέρας τάξεως με δύο αντιδρώντα (1)

Οι αρχικές συγκεντρώσεις δεν πρέπει να είναι ίσες

[A], [B]: οι μεταβολές είναι εξαρτημένες μεταξύ τους



Ταχύτητα $R = k[\text{A}][\text{B}]$

Διαφορική εξίσωση : $\frac{dx}{dt} = k_A(a_0 - x)(b_0 - x)$

Ολοκληρώνοντας με τις συνθήκες $a_0 \neq b_0$ και για $t = 0, x = 0$

$$\frac{1}{a_0 - b_0} \ln \left(\frac{b_0(a_0 - x)}{a_0(b_0 - x)} \right) = k_A t$$

Η σταθερά k_A προσδιορίζεται από την γραφική παράσταση του αριστερού όρου έναντι του χρόνου, t

Στην περίπτωση όπου $a_0 = b_0$

$$\frac{dx}{dt} = k_A(a_0 - x)^2$$

Με ολοκλήρωση λαμβάνουμε:

$$\frac{x}{a_0(a_0 - x)} = k_A t$$

Από την γραφική παράσταση του όρου $x/a_0(a_0 - x)$ έναντι του χρόνου προσδιορίζεται η k_A

Κινητική ψευδοτάξης

Σε αντιδράσεις δεύτερης και υψηλότερης τάξης, στις οποίες περισσότερα από ένα αντιδρώντα συνεισφέρουν στην τάξη της αντίδρασης, η τάξη της κινητικής των είναι ευαίσθητη στην σχετική συγκέντρωση των αντιδρώντων.

Εάν όλα τα αντιδρώντα πλην ενός είναι σε μεγάλη περίσσεια η συγκέντρωσή τους δεν θα μεταβληθεί αξιοσημείωτα κατά την διάρκεια της αντίδρασης – θα εξαρτάται ΜΟΝΟ από την συγκέντρωση του αντιδρώντος με μικρή συγκέντρωση



$$R = K[A][B] \quad \text{εάν} \quad [B] \gg [A] \rightarrow k^* = k[B] \quad \text{τότε} \quad R = k^*[A]$$

Ανάλυση κινητικών δεδομένων ως αντίδραση με ένα αντιδρών

Περιορισμοί: κόστος αντιδραστηρίων σε μεγάλη συγκέντρωση, δυνατότητα παρακολούθησης της συγκέντρωσης του αντιδραστηρίου σε μικρή συγκέντρωση

Υδρόλυση του Crystal Violet σε αλκαλικό περιβάλλον – περίσσεια NaOH – παρακολούθηση της συγκέντρωσης του Crystal Violet με μέτρηση της απορρόφησης του διαλύματος

Μπορούμε να παρακολουθήσουμε την συγκέντρωση του NaOH?

Διαφορικοί και ολοκληρωμένοι τύποι του νόμου της ταχύτητας

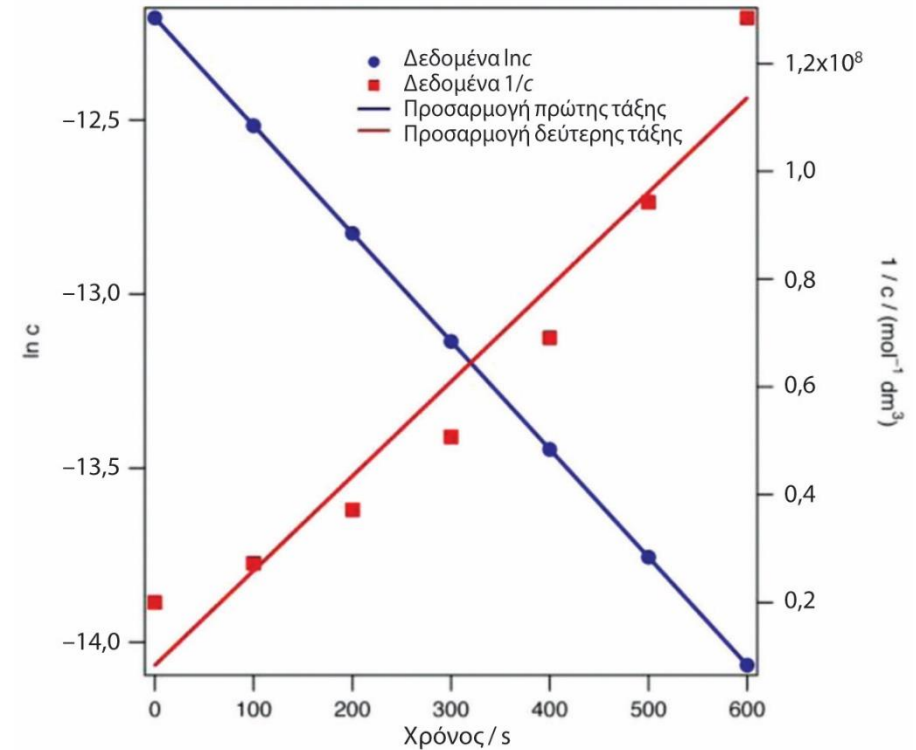
Τάξη	Διαφορική μορφή νόμου ταχύτητας	Ολοκληρωμένη μορφή νόμου ταχύτητας	Κινητικό διάγραμμα	Κλίση
Μηδενική	$-(d[A]/dt) = k$	$[A] = [A]_0 - kt$	$[A] = f(t)$	-k
Πρώτη	$-(d[A]/dt) = k[A]$	$[A] = [A]_0 e^{-kt}$	$\ln([A]) = f(t)$	-k
Δεύτερη	$-(d[A]/dt) = k[A]^2$	$[A] = [A]_0 / (1 + kt[A]_0)$	$1/[A] = f(t)$	k

Ανάλυση πρώτης και δεύτερης τάξης στο αποχρωματισμό σε αλκαλικό περιβάλλον του Crystal Violet

Ανάλυση των κινητικών δεδομένων με βάση τις αντίστοιχες εξισώσεις

Γραφική παράσταση των κινητικών δεδομένων για κάθε περίπτωση

Εύρεση του κινητικού προτύπου με τον βέλτιστο συντελεστή προσαρμογής



Μεταβολή της σταθεράς χημικής αντίδρασης με την θερμοκρασία (1)

Μηχανισμός στοιχειώδους αντίδρασης

Η εξάρτηση της ταχύτητας από την συγκέντρωση δίνει πληροφορίες για τα ενδιάμεσα στάδια αλλά όχι για τον μηχανισμό κάθε σταδίου

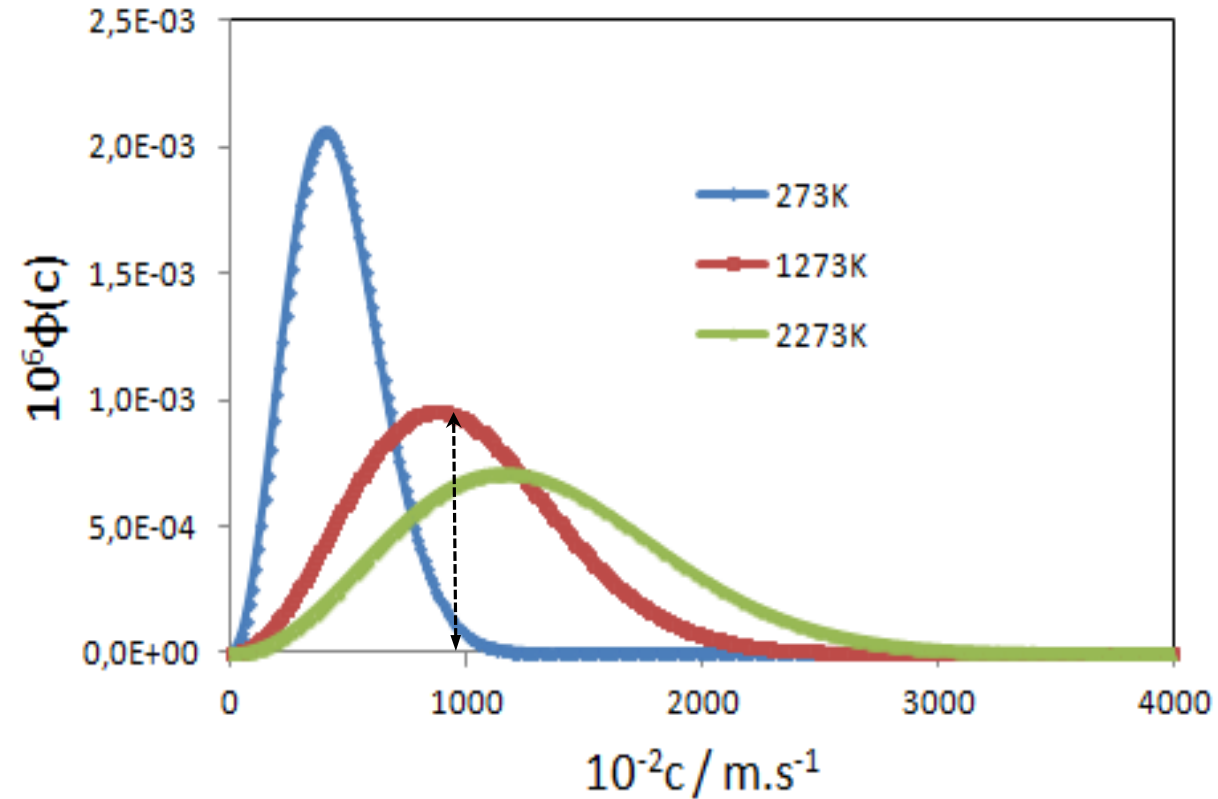
Στοιχεία για τα λεπτομερή φαινόμενα κάθε σταδίου μπορούν να εξαχθούν από την σταθερά $k = f(T)$

Η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση της ταχύτητας αντίδρασης – κατά 10°C αύξηση, αυξάνει 2-3 φορές την ταχύτητα χημικής αντίδρασης (δεν είναι γενικός κανόνας)

Ακριβής σχέση k και T (HOOD)

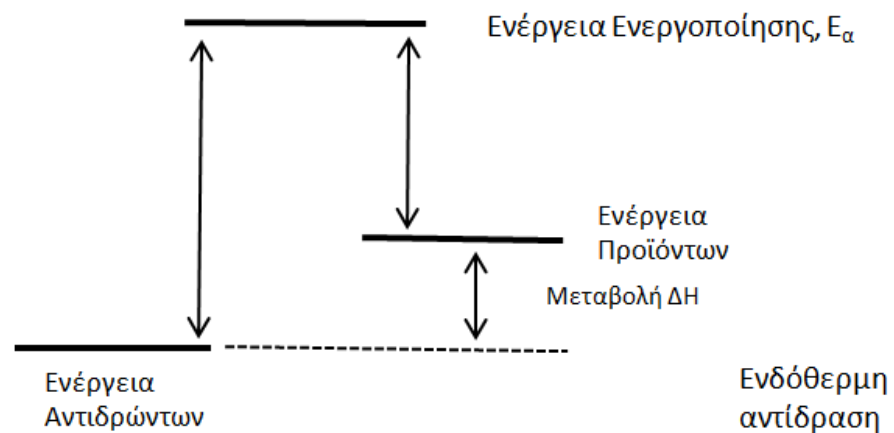
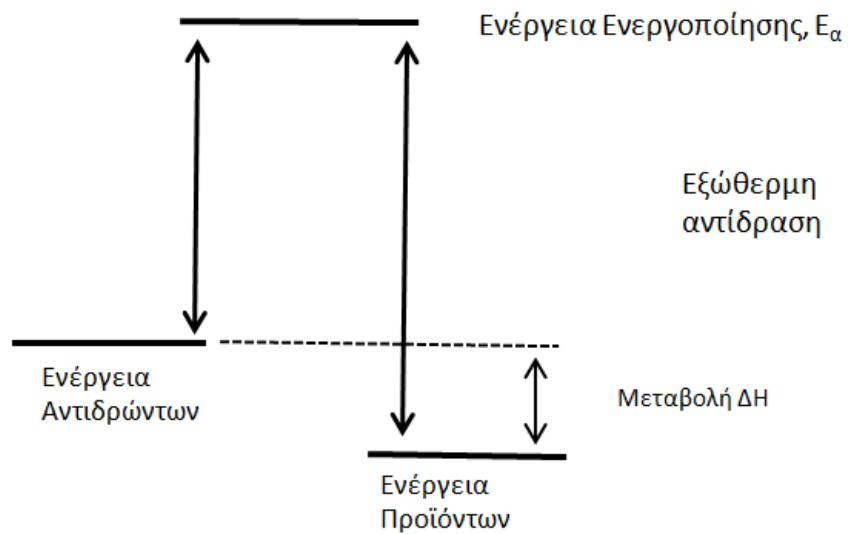
Θεωρητική επεξεργασία VAN'T HOFF και ARRHENIUS

Μεταβολή της σταθεράς χημικής αντίδρασης με την θερμοκρασία (2)

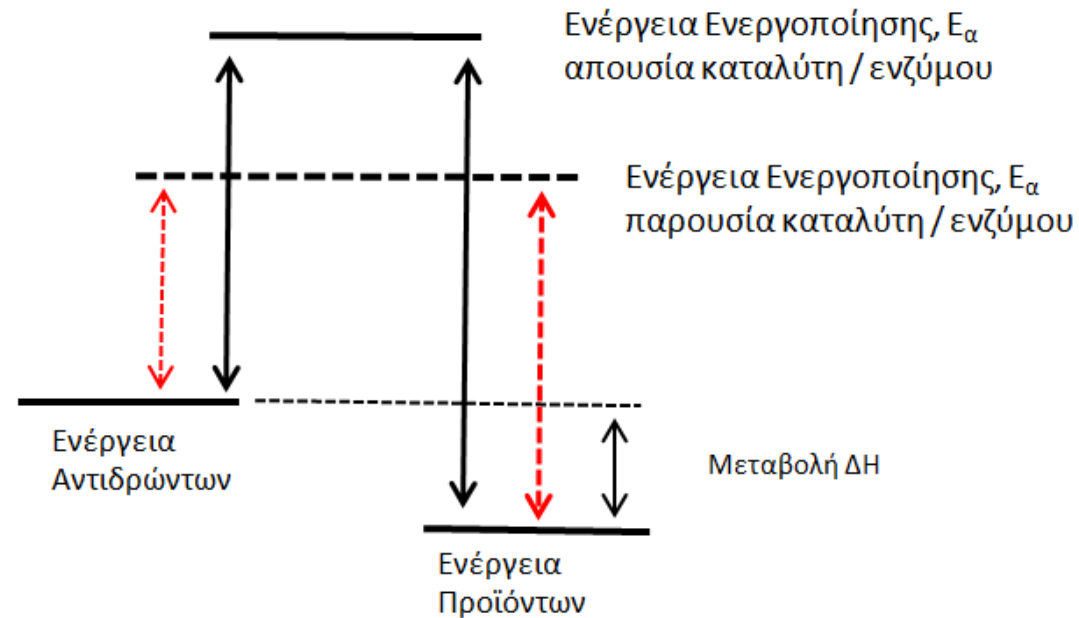


Αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση του ποσοστού των μορίων που ξεπερνούν ορισμένη ταχύτητα με συνέπεια κατά την σύγκρουση τους η ολική ενέργεια τους να ξεπερνά την **Ενέργεια Ενεργοποίησης** για την αντίδραση

Μεταβολή της σταθεράς χημικής αντίδρασης με την θερμοκρασία (3)



Μεταβολή της σταθεράς χημικής αντίδρασης με την θερμοκρασία (4)



Αλλαγή μηχανισμού της αντίδρασης παρουσία καταλύτη / ενζύμου

Μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης παρουσία ενζύμου

Αύξηση της ενέργειας ενεργοποίησης στην αρνητική κατάλυση

Μεταβολή της σταθεράς χημικής αντίδρασης με την θερμοκρασία (5)

Θεωρητική επεξεργασία VAN'T HOFF και ARRHENIUS

$$\ln k = B - \frac{C}{T}$$

$$\frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{\Delta U^\ominus}{RT^2} \quad \& \quad K_C = \frac{k_1}{k_{-1}} \rightarrow \frac{d}{dT} \left(\ln \frac{k_1}{k_{-1}} \right) = \frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_{-1}}{dT} = \frac{\Delta U^\ominus}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} + I, \quad \frac{d \ln k_{-1}}{dT} = \frac{E_{-1}}{RT^2} + I$$

$$\text{όπου } E_1 - E_{-1} = \Delta U^\ominus$$

Πειραματικά: $I = 0$

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_\alpha}{RT^2} \rightarrow \int \frac{d \ln k}{dT} = \int \frac{E_\alpha}{RT^2} \rightarrow \ln k = -\frac{E_\alpha}{RT} + I' \rightarrow k = e^{I'} \cdot e^{-\frac{E_\alpha}{RT}}$$

Μεταβολή της σταθεράς χημικής αντίδρασης με την θερμοκρασία (6)

$$\ln k = -\frac{E_{\alpha}}{RT} + I' \rightarrow k = e' \cdot e^{-\frac{E_{\alpha}}{RT}}$$

$$e' = A: \quad k = Ae^{-\frac{E_{\alpha}}{RT}} \quad (\text{Arrhenius}) \rightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_{\alpha}}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

A : παράγοντας συχνότητας ή προεκθετικός παράγοντας

E_{α} : ενέργεια ενεργοποίησης

Γραφική παράσταση του $\ln k$ έναντι του $1/T \rightarrow$ ευθεία με κλίση ίση με $-E_{\alpha}/R$ και τεταγμένη ίση με $\ln A$ (υπολογισμός από πειραματικά δεδομένα)

A) ο παράγοντας συχνότητας έχει τις ίδιες διαστάσεις με την ταχύτητα

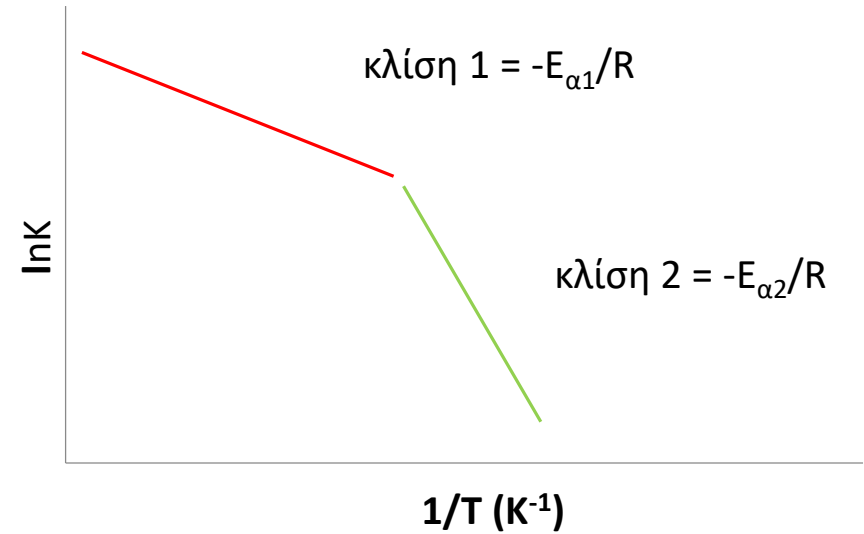
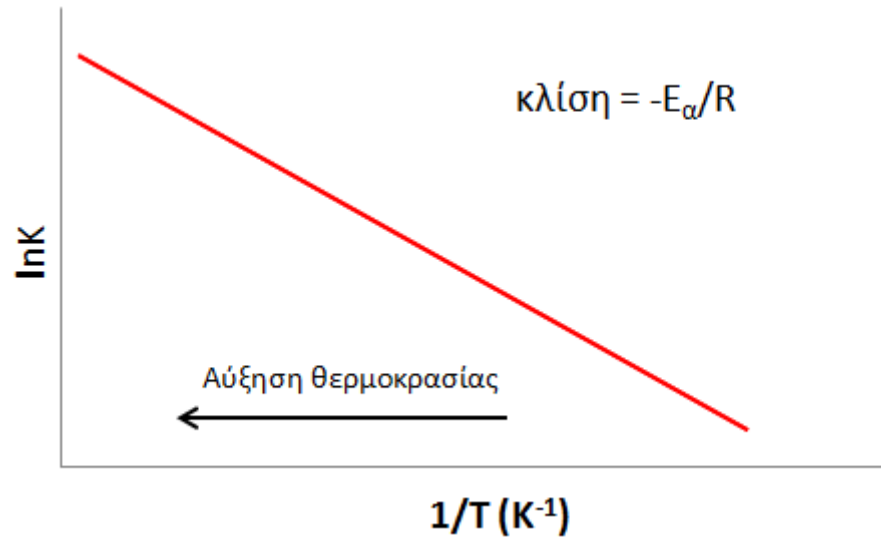
B) η κλίση είναι πάντα αρνητική \rightarrow η E_{α} έχει πάντα θετικές τιμές

Ερμηνεία του παράγοντα συχνότητας με

α) την θεωρία των συγκρούσεων και

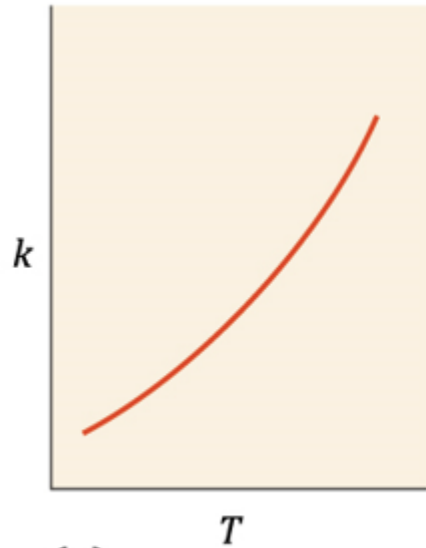
β) την θεωρία του ενεργοποιημένου συμπλόκου

Μεταβολή της σταθεράς χημικής αντίδρασης με την θερμοκρασία (7)

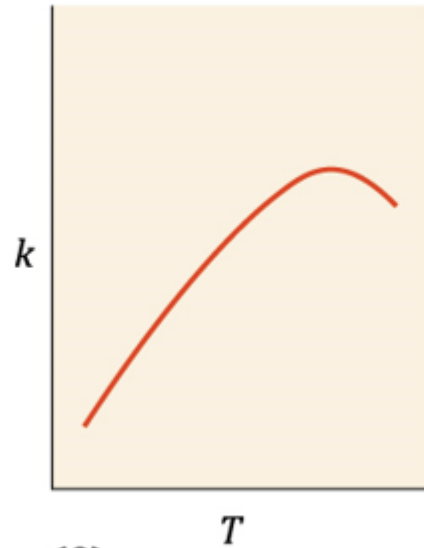


Απόκλιση από την γραμμικότητα λόγω αλλαγής του μηχανισμού αντίδρασης με την αύξηση της θερμοκρασίας

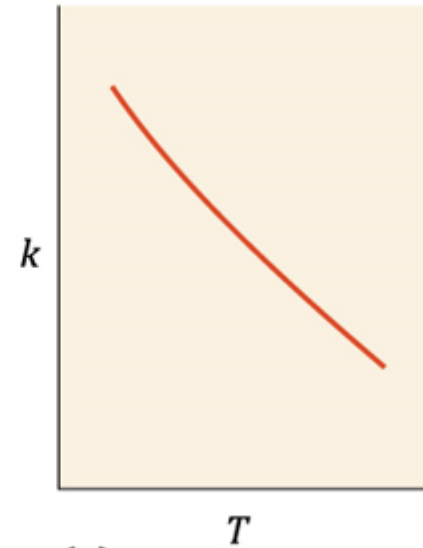
Μεταβολή της σταθεράς χημικής αντίδρασης με την θερμοκρασία (8)



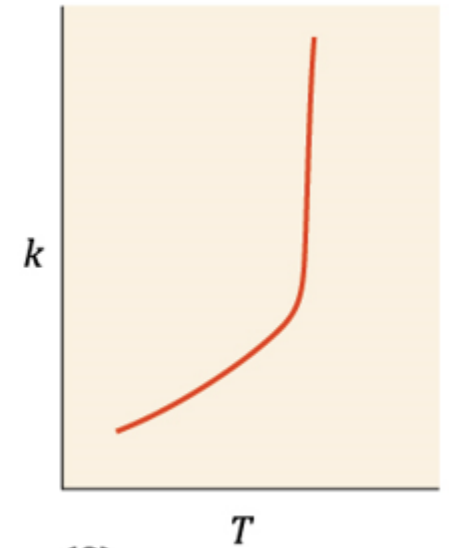
(α)



(β)



(γ)



(δ)

(α) κανονικές αντιδράσεις όπου η ταχύτητα αυξάνει με την θερμοκρασία

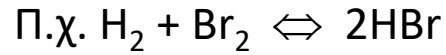
(β) αντίδραση όπου η ταχύτητα αρχικά αυξάνει, φθάνει σε μέγιστο και μετά μειώνεται (περίπτωση ενζυμικής κατάλυσης)

(γ) σταθερή μείωση της ταχύτητας με την αύξηση της θερμοκρασίας (σπάνια περίπτωση)

(δ) αρχικά η ταχύτητα αυξάνεται με την θερμοκρασία, σε ορισμένη θερμοκρασία οι αλυσιδωτές αντιδράσεις γίνονται σημαντικές και η αντίδραση αυξάνει πάρα πολύ γρήγορα

Κινητικές εξισώσεις από τον μηχανισμό της αντίδρασης (1)

Αντιδράσεις με πολύπλοκο μηχανισμό



Μέθοδος : εξαγωγή θεωρητικής κινητικής εξίσωσης – σύγκριση με την πειραματική

ή σύγκριση της ολοκληρωμένης θεωρητικής με τα πειραματικά δεδομένα

Γενική αρχή : σε κάθε στάδιο η ταχύτητα είναι ανάλογη του γινομένου των συγκεντρώσεων των μορίων, ιόντων, ριζών, κ.λ. που συμμετέχουν

Εμπειρικοί κανόνες:

A) ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης μιας ένωσης ισούται με τόσους όρους στην κινητική εξίσωση όσα τα βέλη που εκκινούν ή καταλήγουν στην ένωση αυτή

B) ο κάθε όρος αποτελείται από το γινόμενο της σταθεράς ταχύτητας, k , που αναφέρεται σε κάθε βέλος επί τις συγκεντρώσεις των ουσιών που βρίσκονται στην αρχή του βέλους

Γ) το πρόσημο κάθε όρου είναι (+) εάν το αντίστοιχο βέλος καταλήγει στην εξεταζόμενη ουσία και (–) εάν εκκινεί από αυτήν

Διαδοχικές – Αμφίδρομες – Παράλληλες Αντιδράσεις

Κινητικές εξισώσεις από τον μηχανισμό της αντίδρασης (2)

Διαδοχικές αντιδράσεις



$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B$$

$$\frac{dC_\Gamma}{dt} = k_2 C_B$$

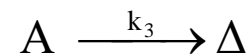
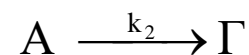
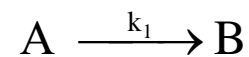
Αμφίδρομες αντιδράσεις



$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A + k_{-1} C_B$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_{-1} C_B$$

Παράλληλες αντιδράσεις



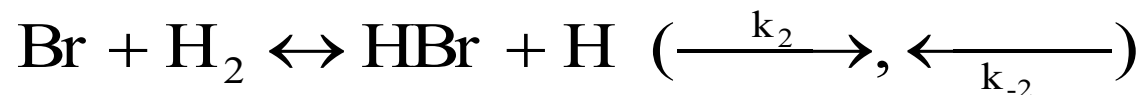
$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A - k_2 C_A - k_3 C_A = -k C_A$$

$$k = k_1 + k_2 + k_3$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A, \quad \frac{dC_\Gamma}{dt} = k_2 C_A, \quad \frac{dC_\Delta}{dt} = k_3 C_A$$

Διάσπαση βιοδραστικής ένωσης

Κινητικές εξισώσεις από τον μηχανισμό της αντίδρασης (3)



Αλυσωτές αντιδράσεις

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_2[\text{Br}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}][\text{Br}_2] - k_{-2}[\text{H}][\text{HBr}]$$

$$\frac{d[\text{Br}]}{dt} = 0 = k_1[\text{Br}_2] - k_2[\text{Br}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}][\text{Br}_2] + k_{-2}[\text{H}][\text{HBr}] - k_{-1}[\text{Br}]^2$$

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = 0 = k_2[\text{Br}][\text{H}_2] - k_3[\text{H}][\text{Br}_2] - k_{-2}[\text{H}][\text{HBr}]$$

Ολοκλήρωση θεωρητικών κινητικών εξισώσεων (1)

Εμπειρικές – Θεωρητικές κινητικές εξισώσεις : διαφορικές εξισώσεις

Ολοκλήρωση : κλασικές μέθοδοι, ολοκληρωτικοί μετασχηματισμοί (Laplace – γραμμικές εξισώσεις πρώτου βαθμού ως προς τις συγκεντρώσεις και τις παραγώγους των)

Διαδοχικές αντιδράσεις



$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B$$

$$\frac{dC_\Gamma}{dt} = k_2 C_B$$

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A \rightarrow \frac{dC_A}{C_A} = -k_1 dt \rightarrow C_A = (C_A)_0 e^{-k_1 t}$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B = k_1 (C_A)_0 e^{-k_1 t} - k_2 C_B$$

Ολοκλήρωση θεωρητικών κινητικών εξισώσεων (2)

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1(C_A)_0 e^{-k_1 t} - k_2 C_B \rightarrow \frac{dC_B}{dt} + k_2 C_B = k_1(C_A)_0 e^{-k_1 t} \rightarrow$$

$$* e^{k_2 t} : e^{k_2 t} \frac{dC_B}{dt} + k_2 C_B e^{k_2 t} = k_1(C_A)_0 e^{-k_1 t} e^{k_2 t}$$

$$\frac{d}{dt} [C_B e^{k_2 t}] = k_1(C_A)_0 e^{(k_2 - k_1)t} \rightarrow \int d[C_B e^{k_2 t}] = \int k_1(C_A)_0 e^{(k_2 - k_1)t} dt + I \rightarrow$$

$$C_B e^{k_2 t} = \frac{k_1(C_A)_0}{k_2 - k_1} e^{(k_2 - k_1)t} + I$$

$$\text{για } t = 0 : C_B = 0 \rightarrow I = -\frac{k_1(C_A)_0}{k_2 - k_1}$$

Ολοκλήρωση θεωρητικών κινητικών εξισώσεων (3)

$$C_B e^{k_2 t} = \frac{k_1 (C_A)_0}{k_2 - k_1} [e^{(k_2 - k_1)t} - 1] \rightarrow \dots \text{διαίρεση με } e^{k_2 t} \rightarrow$$

$$C_B = \frac{k_1 (C_A)_0}{k_2 - k_1} [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}]$$

$$\frac{dC_A}{dt} + \frac{dC_B}{dt} + \frac{dC_\Gamma}{dt} = 0 \rightarrow C_A + C_B + C_\Gamma = (C_A)_0 \text{ (σταθερά)}$$

$$C_\Gamma = (C_A)_0 - C_A - C_B \rightarrow$$

$$C_\Gamma = (C_A)_0 \left[1 + \frac{1}{k_1 - k_2} (k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}) \right]$$

$$\frac{d^2 C_\Gamma}{dt^2} = 0 = k_2 \frac{dC_B}{dt} \quad \text{ή} \quad \frac{dC_B}{dt} = 0$$

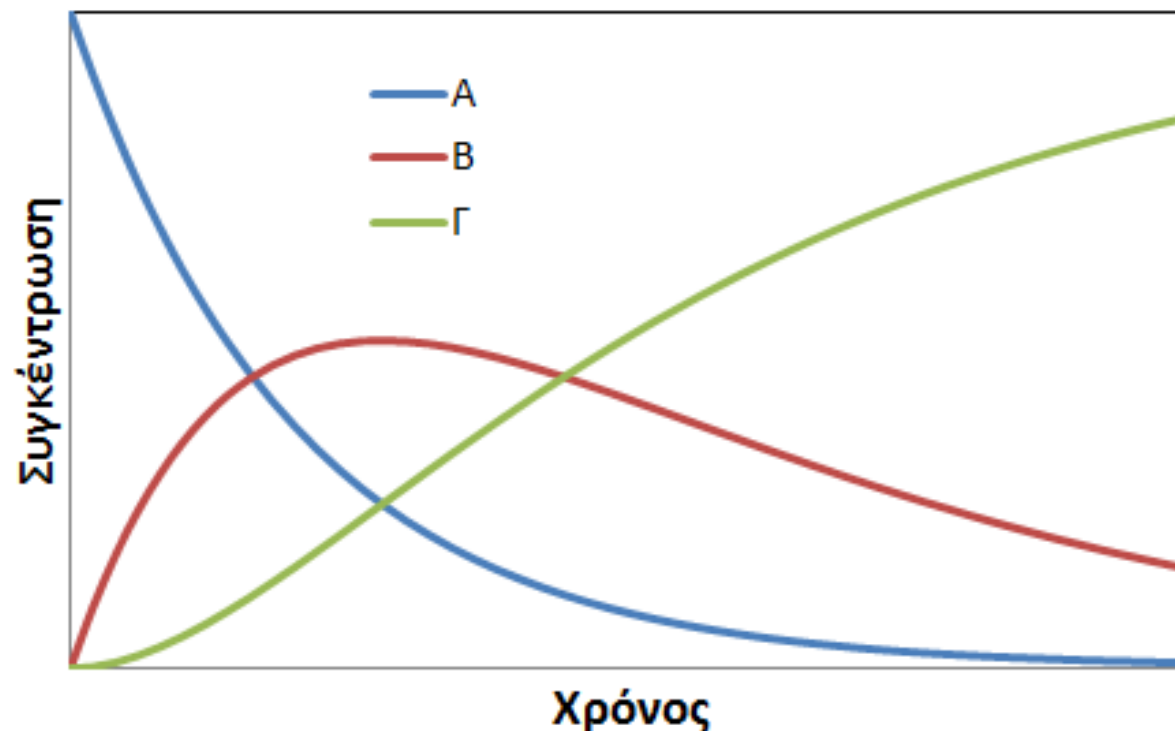
Ολοκλήρωση θεωρητικών κινητικών εξισώσεων (3)

Μεταβολή των C_A , C_B και C_C έναντι του χρόνου

Περίοδος επαγωγής (εκκολαπτική περίοδος) – σημείο καμπής, η C_B λαμβάνει την μέγιστη τιμή της

Πειραματική ένδειξη για την ύπαρξη διαδοχικών αντιδράσεων

Αντιδράσεις πολυμερισμού, αποπολυμερισμού, διάσπαση ραδιενεργών ισοτόπων, πυρόλυση



Μέθοδος της σταθερής κατάστασης (1)

Αδυναμία εύρεσης αναλυτικής εξίσωσης – ολοκλήρωση διαφορικής εξίσωσης

Προβληματική σύγκριση με τις εμπειρικές κινητικές εξισώσεις

Μέθοδος της σταθερής κατάστασης (steady state) – προσεγγιστική μέθοδος

Υπόθεση : η συγκέντρωση κάθε ενδιάμεσου συστατικού θεωρείται σταθερή

$$\frac{dC_B}{dt} = 0 = k_1 C_A - k_2 C_B \rightarrow C_B = \frac{k_1}{k_2} C_A \rightarrow$$

$$C_B = \frac{k_1}{k_2} (C_A)_0 e^{-k_1 t}$$

$$C_\Gamma = (C_A)_0 - C_A - C_B \rightarrow$$

$$C_\Gamma = (C_A)_0 - (C_A)_0 e^{-k_1 t} - \frac{k_1}{k_2} (C_A)_0 e^{-k_1 t} \rightarrow$$

$$C_\Gamma = (C_A)_0 \left[1 - \left(1 + \frac{k_1}{k_2} \right) e^{-k_1 t} \right]$$

Μέθοδος της σταθερής κατάστασης (2)

Σύγκριση των αναλυτικών εξισώσεων για την εξίσωση της C_B και C_Γ

Προσεγγίσεις :

1. $k_2 \gg k_1$

2. $e^{-k_2 t} \approx 0 \rightarrow k_2 t \gg 1 \rightarrow t \gg 1/k_2$

Ταχεία διάσπαση του ενδιάμεσου προϊόντος, (το 2^ο στάδιο πολύ ταχύτερο του 1^{ου} σταδίου) – η συγκέντρωσή του είναι πολύ μικρή, περίπου σταθερή με τον χρόνο (συνθήκη 1)

Η μέθοδος μπορεί να εφαρμοσθεί μετά την περίοδο επαγωγής (συνθήκη 2)

$$C_B = \frac{k_1 (C_A)_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$C_B = \frac{k_1}{k_2} (C_A)_0 e^{-k_1 t}$$

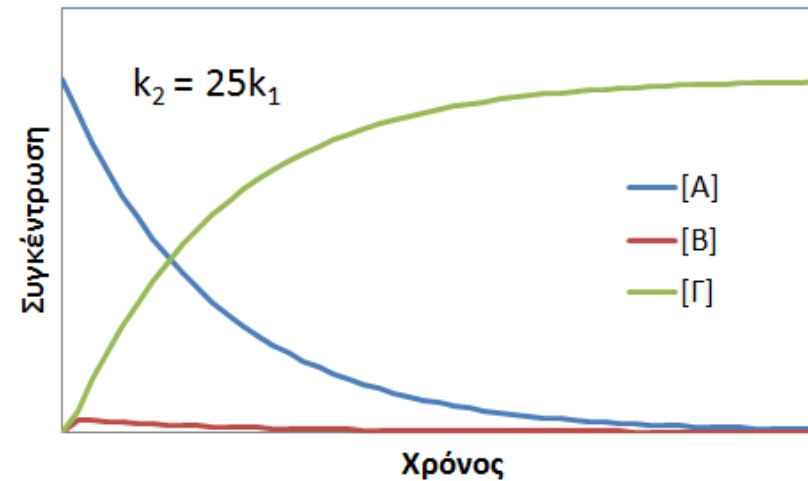
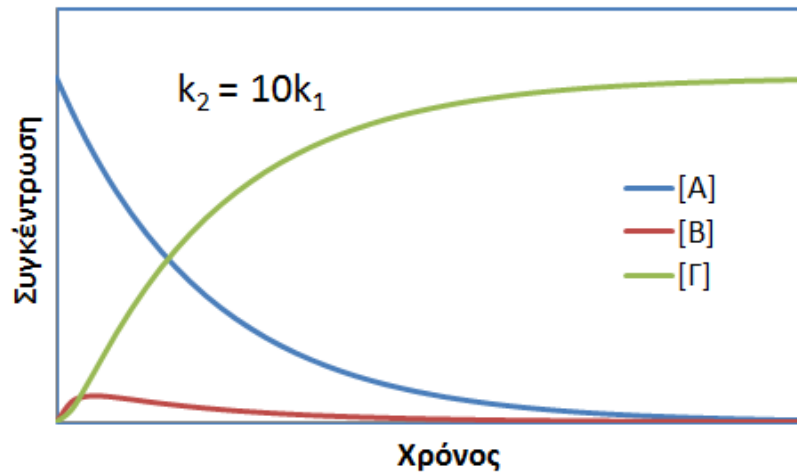
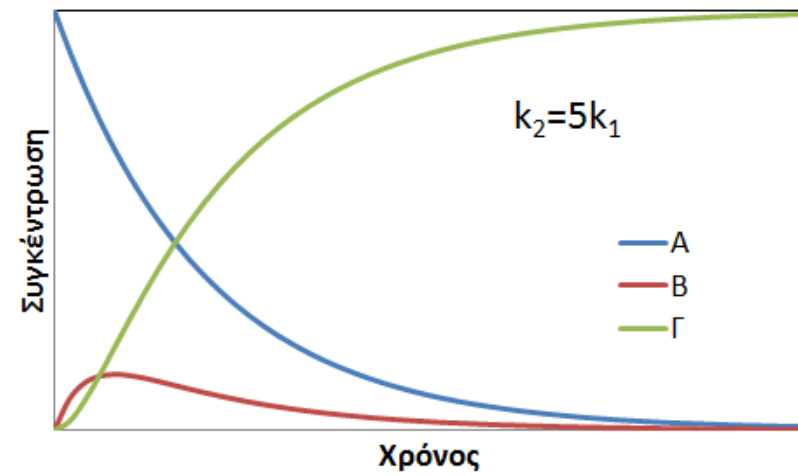
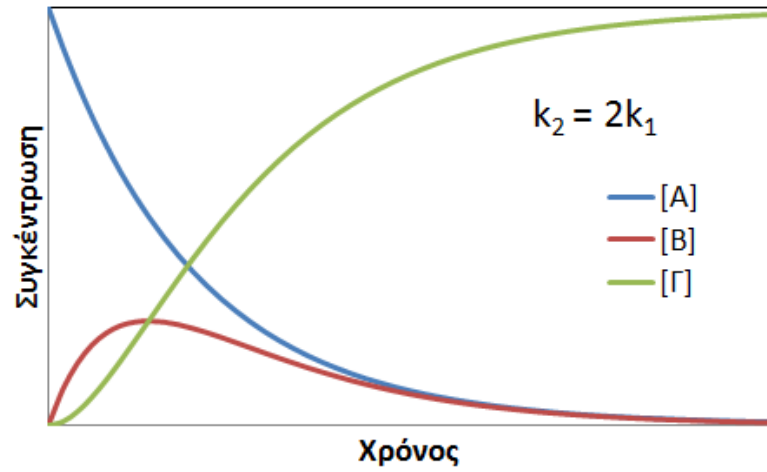
$$C_\Gamma = (C_A)_0 \left[1 + \frac{1}{k_1 - k_2} (k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}) \right]$$

$$C_\Gamma = (C_A)_0 \left[1 - \left(1 + \frac{k_1}{k_2} \right) e^{-k_1 t} \right]$$

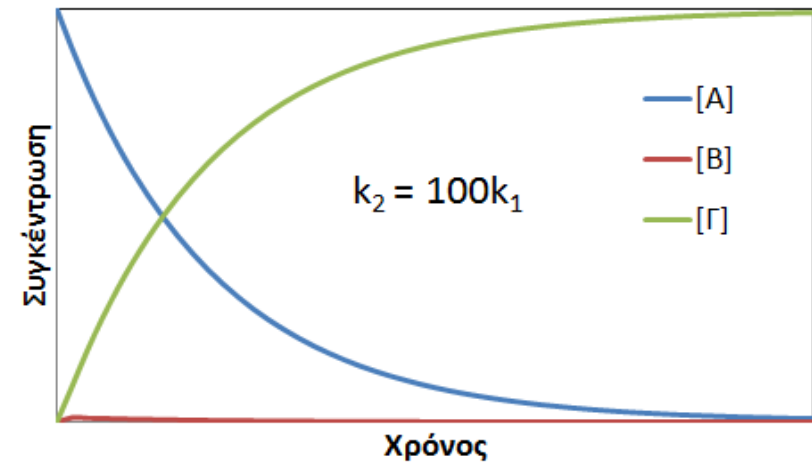
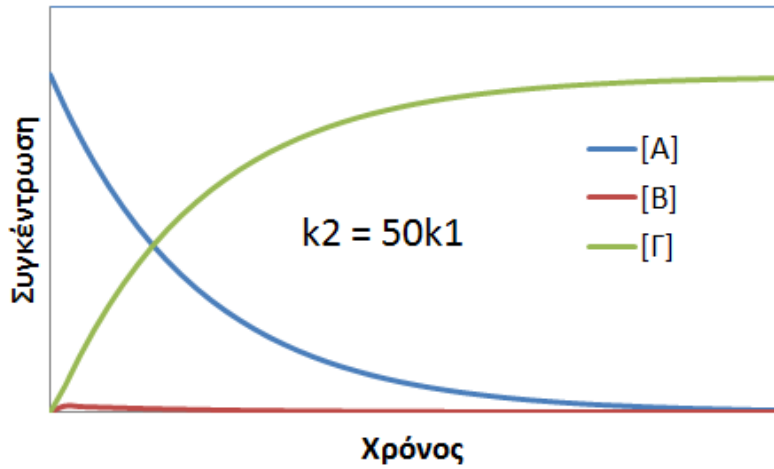
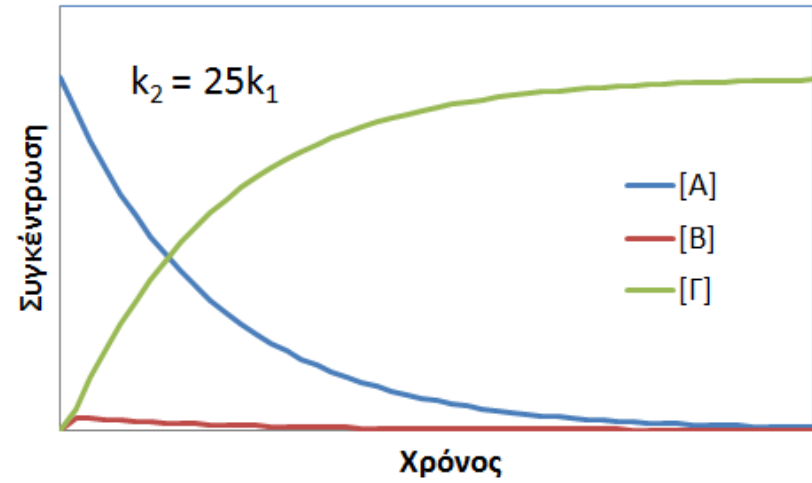
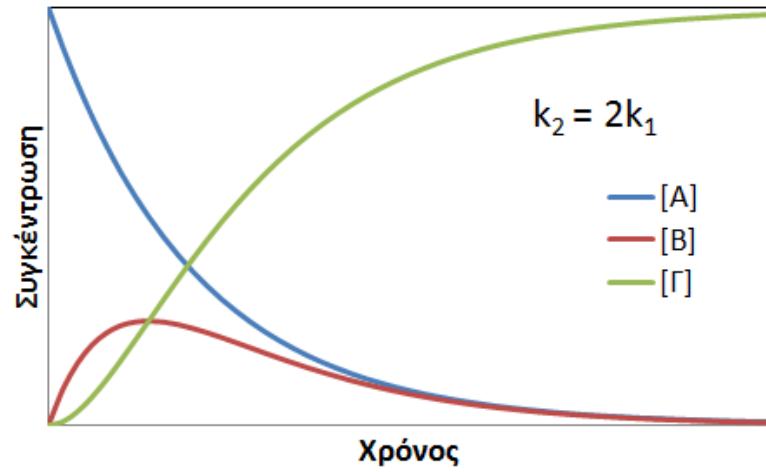
$$C_\Gamma = (C_A)_0 (1 - e^{-k_1 t})$$

Μέθοδος της σταθερής κατάστασης (3)

Επίδραση του λόγου k_1/k_2



Μέθοδος της σταθερής κατάστασης (4)

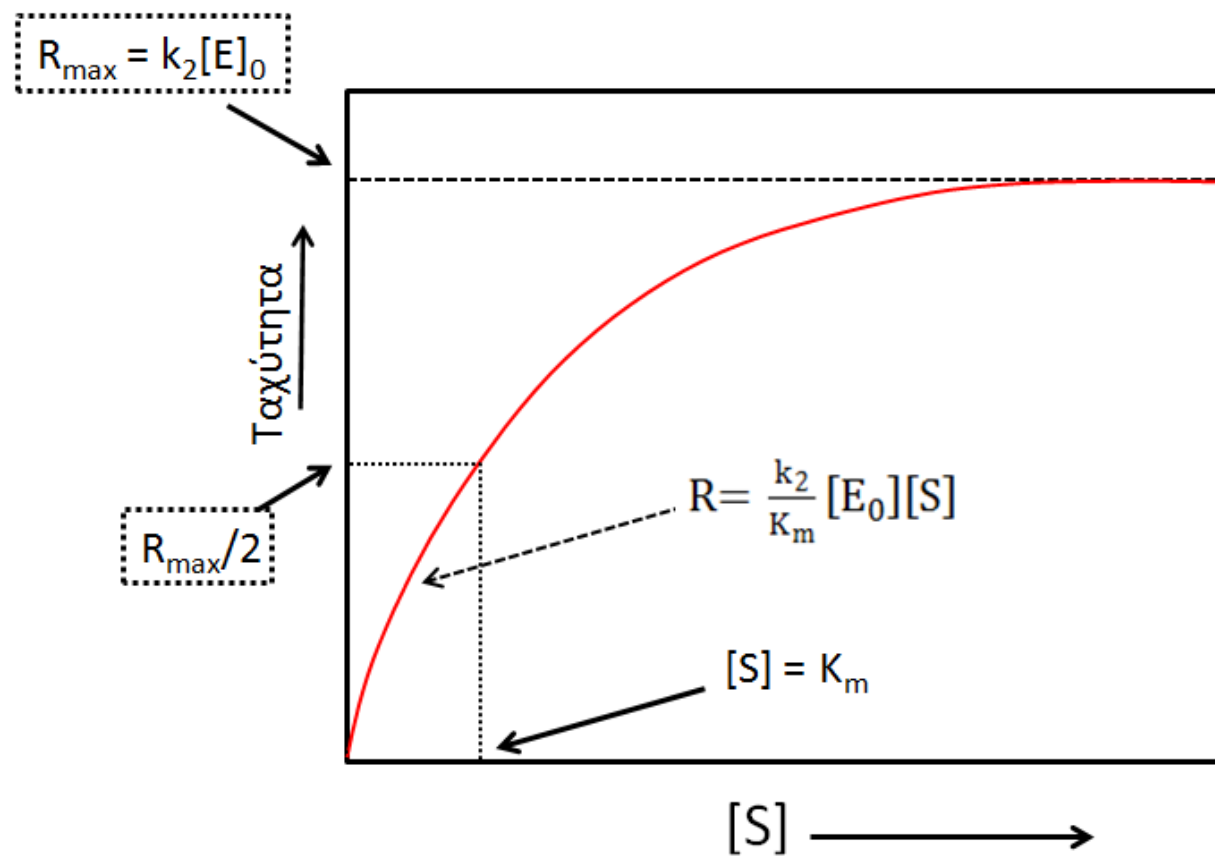


Ενζυμική κατάλυση (1)

Εξάρτηση της ταχύτητας χημικής αντίδρασης

A) είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του ενζύμου

B) γραμμική μεταβολή για μικρές συγκεντρώσεις υποστρώματος (πρώτης τάξεως) και ανεξάρτητη του υποστρώματος σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις (μηδενικής τάξεως)



Ενζυμική κατάλυση (2)

Michaelis-Menten (1913)

Σχηματισμός συμπλόκου ES

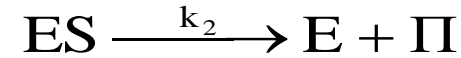
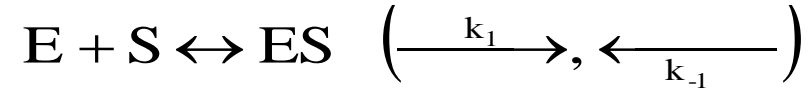
Εφαρμογή της μεθόδου σταθερής κατάστασης

$[S]_0 \gg [E]_0 \rightarrow$ σημαντική ποσότητα ενζύμου συμπλοκοποιημένη

Ισοζύγιο μάζας για το ένζυμο

Σταθερά Michaelis,

$$K_m = (k_{-1} + k_2)/k_1$$



$$\frac{d[ES]}{dt} = 0 = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES]$$

$$[E]_0 = [E] + [ES]$$

$$k_1([E]_0 - [ES])[S] - (k_{-1} + k_2)[ES] = 0 \rightarrow$$

$$[ES] = \frac{k_1[E]_0[S]}{k_{-1} + k_2 + k_1[S]}$$

$$r = k_2[ES] = \frac{k_1 k_2 [E]_0 [S]}{k_{-1} + k_2 + k_1 [S]} = \frac{k_2 [E]_0 [S]}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + [S]}$$

Ενζυμική κατάλυση (3)

a) $[S] \ll K_m$: ανάλογη της συγκέντρωσης του υποστρώματος – **πρώτης τάξεως**

b) $[S] \gg K_m$: ανεξάρτητη της συγκέντρωσης του υποστρώματος – **μηδενικής τάξεως**

c) $[S] = K_m$: η ταχύτητα ισούται με το ήμισυ της οριακής ταχύτητας

Μη ακριβής προσδιορισμός του K_m

Μετατροπή σε γραμμική μορφή – χρήση του αντιστρόφου

$$r = \frac{k_2 [E]_0 [S]}{K_m + [S]}$$

$$a) [S] \ll K_m \rightarrow r = \frac{k_2}{K_m} [E]_0 [S]$$

$$b) [S] \gg K_m \rightarrow r_{\max} = k_2 [E]_0$$

$$c) [S] = K_m \rightarrow r = \frac{k_2 [E]_0}{2}$$

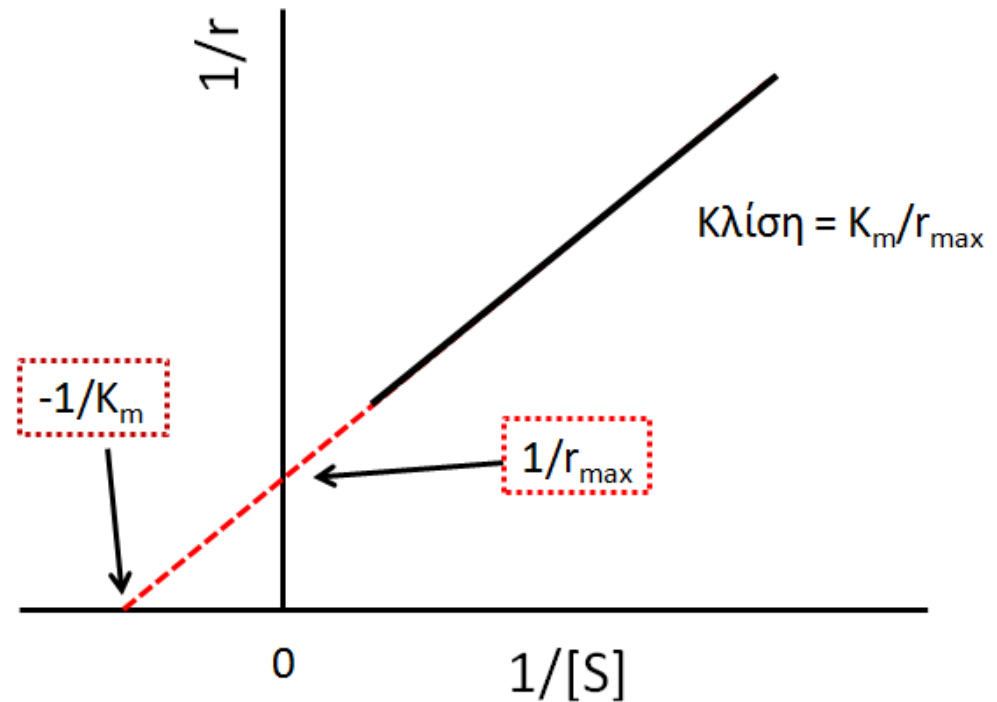
Ενζυμική κατάλυση (4)

Γραφική παράσταση του $1/r$ έναντι του $1/[S]$ δίνει ευθεία με κλίση $= K_m/(k_2[E]_0)$ και τεταγμένη ίση με $1/(k_2[E]_0)$

(Διάγραμμα Lineweaver-Burk)

Διαφορετική επίδραση των σημείων στην ευθεία (περισσότερο τα πρώτα-λιγότερο τα τελευταία)

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k_2[E]_0} + \frac{K_m}{k_2[E]_0} \cdot \frac{1}{[S]}$$



Ενζυμική κατάλυση (5)

Χρήση του διπλού αντιστρόφου : γραφική παράσταση του $[S]/r$ έναντι του $[S]$

$$\frac{[S]}{r} = \frac{K_m}{k_2[E]_0} + \frac{1}{k_2[E]_0} \cdot [S]$$

Επίδραση θερμοκρασίας και pH στην ενζυμική κατάλυση

A) βέλτιστη τιμή pH – μέγιστη ενζυμική δράση

B) αύξηση της δραστηριότητας με την θερμοκρασία, μέγιστη απόδοση σε ορισμένη θερμοκρασία, ταχεία μείωση από ορισμένη θερμοκρασία και πάνω (50-70°C) ανάλογα με το ένζυμο, πλήρης αδρανοποίηση στους 100°C

Ομογενής Κατάλυση (1)

Καταλύτες : αύξηση της ταχύτητας χημικής αντίδρασης – δεν υφίστανται καμία μεταβολή

Θετική κατάλυση

Αρνητική κατάλυση – παρεμποδιστές (μείωση της συγκέντρωσης των, αλλοίωση)

Ομογενής κατάλυση – Ετερογενής κατάλυση

Ταχύτητα καταλυόμενης αντίδρασης ανάλογη της συγκέντρωσης του καταλύτη

Ομογενή κατάλυση : η παρουσία καταλύτη μετατρέπει τον μηχανισμό σε άλλο μηχανισμό με μεγαλύτερη ταχύτητα

Δεν μεταβάλλεται η θέση της χημικής ισορροπίας αλλά μόνο ο χρόνος αποκατάστασης της (καταλύει και τις δύο φορές της αντίδρασης)

Κατάλυση από οξέα ή βάσεις

S : υπόστρωμα

Ομογενής Κατάλυση (2)

Αντίδραση σε δύο στάδια

A) πρόσληψη πρωτονίου από το υπόστρωμα

B) διάσπαση του πρωτονιωμένου υποστρώματος

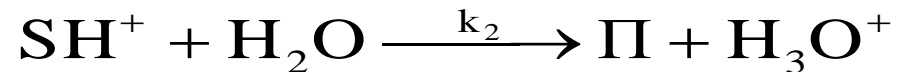
Πρωτολυτικός μηχανισμός (μεταφορά H^+ σε μόριο του διαλύτη)

Πρωτοτροπικός μηχανισμός (μεταφορά H^+ σε μόριο διαλυμένης βάσης B)

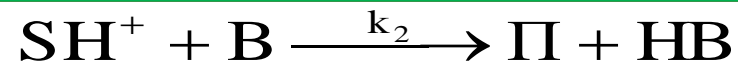
Εφαρμογή της μεθόδου της σταθερής κατάστασης για το ενδιάμεσο προϊόν SH^+



Πρωτολυτικός



Πρωτοτροπικός



$$\frac{d[SH^+]}{dt} = 0 = k_1[S][HB] - k_{-1}[SH^+][B] - k_2[SH^+] \rightarrow$$

$$[SH^+] = \frac{k_1[S][HB]}{k_{-1}[B] + k_2} \Rightarrow r = k_2[SH^+]$$

Ομογενής Κατάλυση (3)

Πρωτολυτικός Μηχανισμός

Ταχύτητα \rightarrow αρχική ταχύτητα

Μικρή συγκέντρωση του SH^+ : οι συγκεντρώσεις των S και HB είναι σταθερές

A) $k_{-1}[\text{B}] \gg k_2$: αργή διάσπαση του SH^+ στα προϊόντα – γρήγορος επανασηματισμός των αντιδρώντων –
Σύμπλοκο Arrhenius

Διάσταση οξέος

Εξάρτηση της ταχύτητας από την συγκέντρωση των H^+ και όχι από την συγκέντρωση του οξέος

Ειδική όξινη κατάλυση

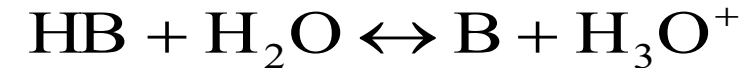
Υδρόλυση εστέρων, ιμβερτοποίηση καλαμοσακχάρου

B) $k_{-1}[\text{B}] \ll k_2$: ταχεία διάσπαση του SH^+ στα προϊόντα – καθορίζον την ταχύτητα στάδιο ο σχηματισμός του SH^+ –
Σύμπλοκο Van't Hoff

Γενική όξινη κατάλυση

$$r = \frac{k_1 k_2 [\text{S}][\text{HB}]}{k_{-1}[\text{B}] + k_2}$$

$$\text{a) } k_{-1}[\text{B}] \gg k_2 \rightarrow r = \frac{k_1 k_2 [\text{S}][\text{HB}]}{k_{-1}[\text{B}]}$$



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}]}{[\text{HB}]}$$

$$r = \frac{k_1 k_2 [\text{S}]}{k_{-1} K_a} [\text{H}_3\text{O}^+]$$

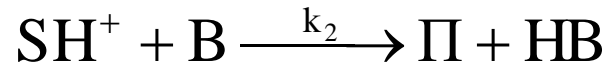
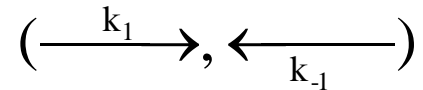
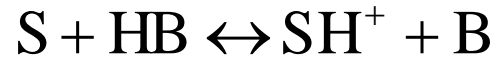
$$\text{b) } k_{-1}[\text{B}] \ll k_2 \rightarrow r = k_1 [\text{S}][\text{HB}]$$

Ομογενής Κατάλυση (4)

Πρωτοτροπικός μηχανισμός

Εφαρμογή της μεθόδου της σταθερής κατάστασης

Γενική όξινη κατάλυση – ανεξάρτητα από το είδος του συμπλόκου (εξάρτηση μόνο από την συγκέντρωση του HB)



$$\frac{d[SH^+]}{dt} = 0 = k_1[S][HB] - k_{-1}[SH^+][B] - k_2[SH^+][B] \rightarrow$$

$$[SH^+] = \frac{k_1[S][HB]}{(k_{-1} + k_2)[B]}$$

$$r = k_2[SH^+][B] = \frac{k_1 k_2 [S][HB]}{k_{-1} + k_2}$$

$$a) \text{ Arrhenius : } k_{-1} \gg k_2 \Rightarrow r = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [S][HB]$$

$$b) \text{ Van' t Hoff : } k_{-1} \ll k_2 \Rightarrow r = k_1 [S][HB]$$

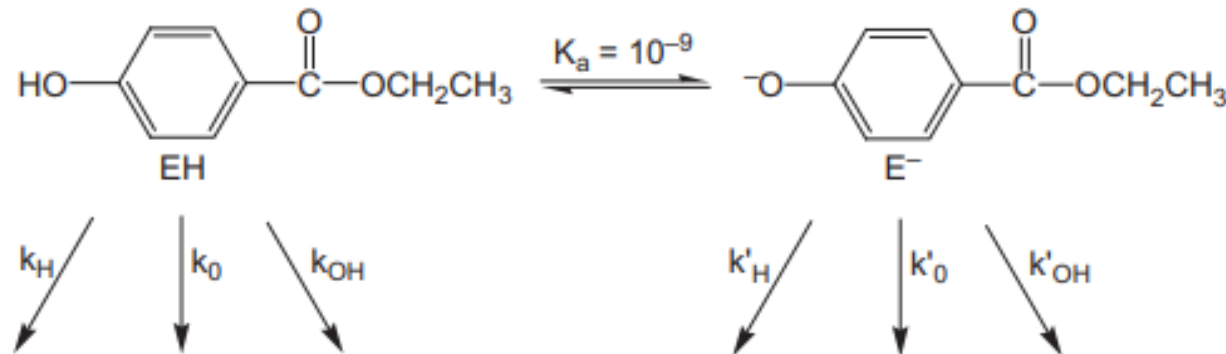
Ειδική όξινη / βασική κατάλυση βιοδραστικών ενώσεων (1)

Ειδική όξινη κατάλυση: όταν τα H^+ καταλύουν την διάσπαση βιοδραστικής ένωσης

Ειδική βασική κατάλυση: όταν τα OH^- καταλύουν την διάσπαση βιοδραστικής ένωσης

Κατάλυση διαλύτη: όταν είτε τα H^+ είτε τα OH^- καταλύουν την διάσπαση βιοδραστικής ένωσης

Οι συγκεντρώσεις των H^+ και OH^- μεταβάλλονται σημαντικά με το pH με αποτέλεσμα η διάσπαση των βιοδραστικών ενώσεων να παρουσιάζει περιοχή τιμών pH ή τιμή pH με μέγιστη σταθερότητα



Ειδική όξινη / βασική κατάλυση βιοδραστικών ενώσεων (2)

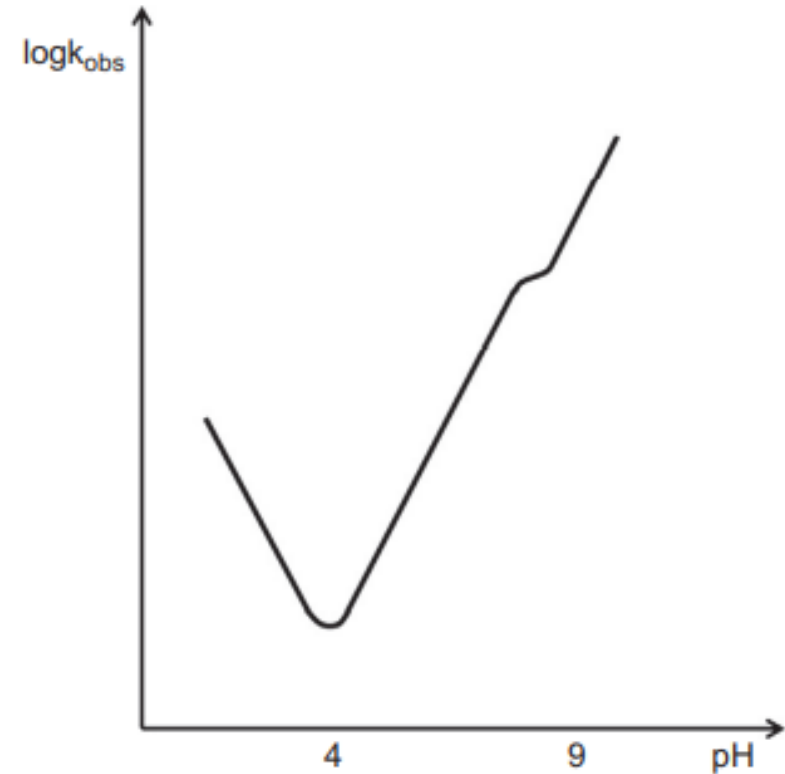
Κινητική εξίσωση:

$$-\frac{d[E]_T}{dt} = k_H[H^+][EH] + k_0[EH] + [OH^-][EH] + k'_H[H^+][E^-] + k'_0[E^-] + k'_{OH}[OH^-][E^-]$$

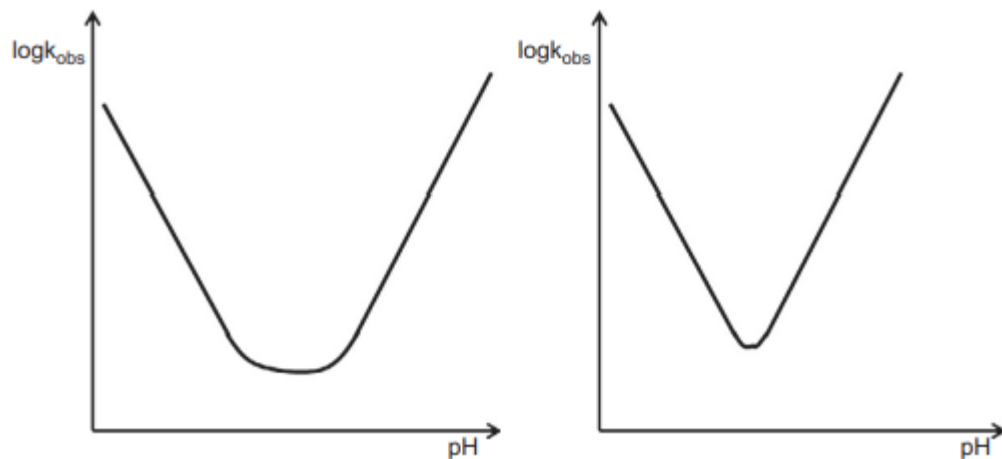
A) σε $pH < 4$: η ταχύτητα αυξάνει με την μείωση του pH

B) σε $pH > 4$: η ταχύτητα αυξάνει με την αύξηση του pH

Γ) σε $pH \cong pK_a$: μεταβολή του ρυθμού αύξησης της ταχύτητας



Ειδική όξινη / βασική κατάλυση βιοδραστικών ενώσεων (3)



Σχετικά μεγάλη k_0

Σχετικά μικρή k_0

Σε $pH < 4$: κλίση ~ -1
παρατηρείται μόνο η k_H

Σε $pH > 4$: κλίση $\sim +1$

παρατηρείται σε $pH: 4 - 9$ μόνο η k_{OH}

δύσκολα παρατηρούνται τα k'_H και k'_0

παρατηρείται σε $pH > 9$ μόνο η k'_{OH}

Η μορφή καθορίζεται από τα υπάρχοντα σε κάθε περιοχή τιμών pH είδη της βιοδραστικής ένωσης

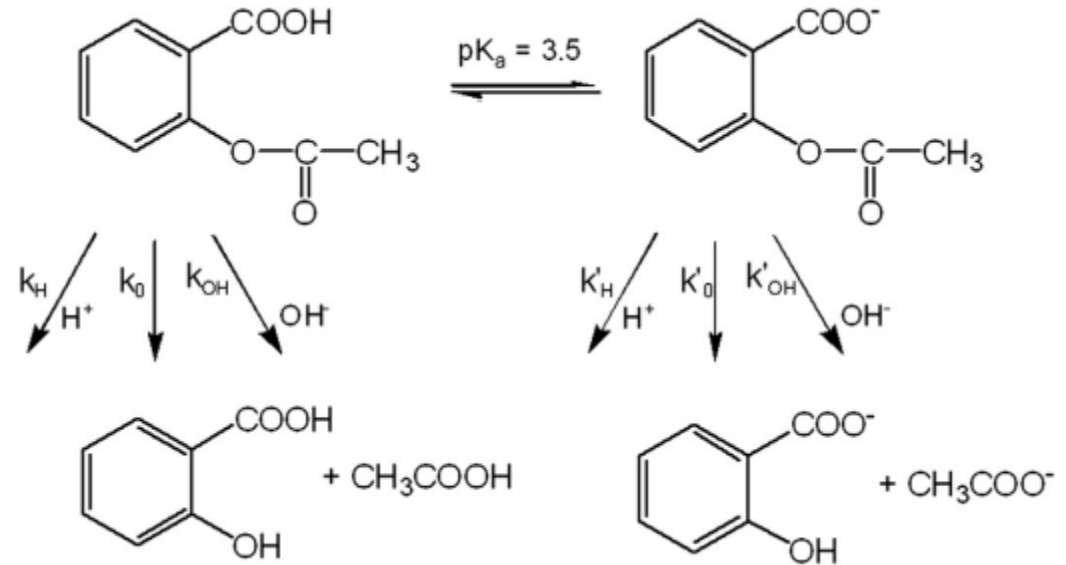
Ειδική όξινη / βασική κατάλυση βιοδραστικών ενώσεων (4)

Aspirin: Acetylsalicylic acid

k_H : ειδική όξινη κατάλυση

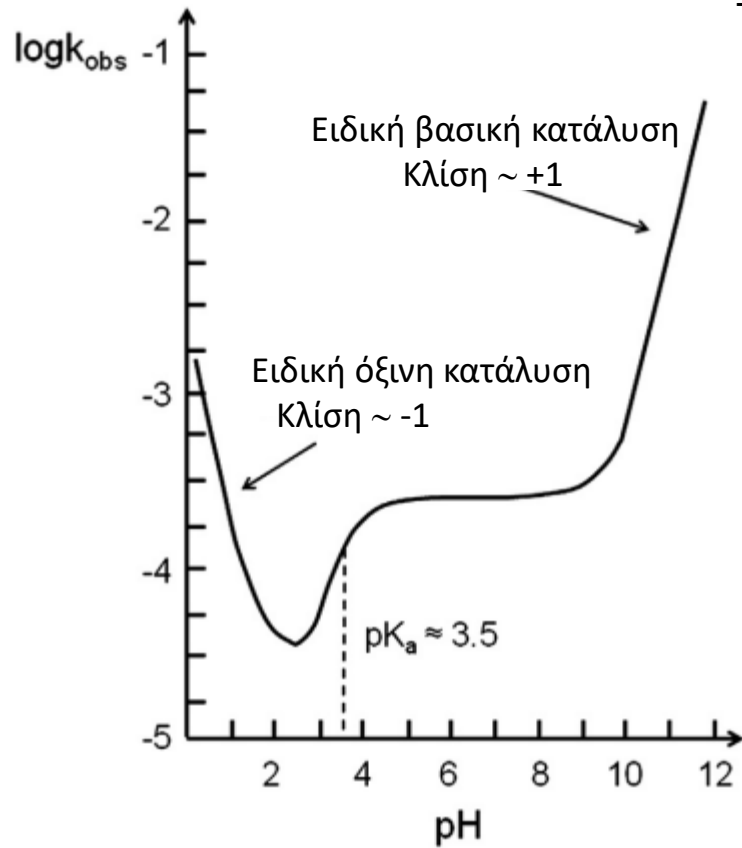
k_0 : κατάλυση διαλύτη

k_{OH} : ειδική βασική κατάλυση



$$-\frac{d[\text{HA}]_T}{dt} = k_H[\text{H}^+][\text{HA}] + k_0[\text{HA}] + \cancel{k_{OH}[\text{OH}^-][\text{HA}]} + \cancel{k'_H[\text{H}^+][\text{A}^-]} + k'_0[\text{A}^-] + k'_{OH}[\text{OH}^-][\text{A}^-]$$

Ειδική όξινη / βασική κατάλυση βιοδραστικών ενώσεων (5)



$$-\frac{d[\text{HA}]_{\text{T}}}{dt} = k_{\text{H}}[\text{H}^+][\text{AH}] + k_0[\text{AH}] + k'_0[\text{A}^-] + k'_{\text{OH}}[\text{OH}^-][\text{A}^-]$$

Ελάχιστη ταχύτητα υδρόλυσης σε $\text{pH} \sim 2.5$

Σταθερή ταχύτητα υδρόλυσης σε περιοχή τιμών pH : 5-9