

Χημική Κινητική

Οι στόχοι της μελέτης της χημικής κινητικής είναι να προσδιορίσουμε πειραματικά το ρυθμό μιας αντίδρασης και την εξάρτησή της από παραμέτρους όπως η συγκέντρωση, η θερμοκρασία, και οι καταλύτες, και να καταλάβουμε το μηχανισμό μιας αντίδρασης, ο οποίος είναι, ο αριθμός των σταδίων συμπεριλαμβανομένης και της φύσης των ενδιάμεσων που σχηματίζονται.

Ταχύτητα Αντίδρασης

Η ταχύτητα μιας αντίδρασης εκφράζεται ως η αλλαγή της συγκέντρωσης των αντιδρώντων με τον χρόνο.



Οι συγκεντρώσεις (σε mol L⁻¹) του R σε χρόνο t₁ και t₂ (t₂ > t₁) είναι [R]₁ και [R]₂. Η ταχύτητα της αντίδρασης κατά το χρονικό διάστημα (t₂ - t₁) δίνεται από

$$\frac{[R]_2 - [R]_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta[R]}{\Delta t}$$

Επειδή [R]₁ < [R]₂, εισάγουμε το πρόσημο μείον έτσι ώστε η ταχύτητα να είναι μια θετική ποσότητα:

$$\text{rate} = -\frac{\Delta[R]}{\Delta t}$$

Η ταχύτητα μπορεί να εκφραστεί επίσης με όρους της εμφάνισης ενός προϊόντος

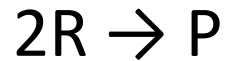
$$\text{rate} = \frac{[P]_2 - [P]_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta[P]}{\Delta t}$$

Σε αυτή την περίπτωση, έχουμε $[P]_2 > [P]_1$.

Στη γλώσσα του λογισμού, όσο το Δt γίνεται μικρότερο και τελικά πλησιάζει το μηδέν, η ταχύτητα της προηγούμενης αντίδρασης σε ένα συγκεκριμένο χρόνο t δίνεται από

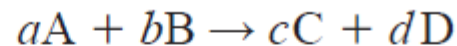
$$\text{rate} = -\frac{d[R]}{dt} = \frac{d[P]}{dt}$$

Υποθέστε ότι η αντίδραση ενδιαφέροντος είναι



Οι ταχύτητες $-d[R]/dt$ και $d[P]/dt$ εκφράζουν ακόμη το ρυθμό μεταβολής του αντιδρώντος και του προϊόντος, αντίστοιχα, αλλά δεν είναι πλέον ίσοι μεταξύ τους επειδή το αντιδρών εξαφανίζεται δύο φορές πιο γρήγορα από την εμφάνιση του προϊόντος. Γι' αυτό το λόγο, γράφουμε την ταχύτητα αυτής της αντίδρασης ως

$$\text{rate} = -\frac{1}{2} \frac{d[R]}{dt} = \frac{d[P]}{dt}$$



the rate is given by

$$\text{rate} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

Τάξη Αντίδρασης

Η σχέση μεταξύ της ταχύτητας μιας χημικής αντίδρασης και των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων είναι πολύπλοκη και πρέπει να εξεταστεί πειραματικά. Συνήθως η ταχύτητα μιας αντίδρασης μπορεί να εκφραστεί ως

$$\begin{aligned}\text{rate} &\propto [\text{A}]^x[\text{B}]^y \\ &= k[\text{A}]^x[\text{B}]^y\end{aligned}$$

Η ταχύτητα μιας αντίδρασης (σε κάθε χρόνο, t), είναι ανάλογη με τις συγκεντρώσεις των A και B υψωμένη σε κάποιες δυνάμεις. Η σταθερά αναλογίας, k , ονομάζεται σταθερά ταχύτητας. Ο νόμος της ταχύτητας ορίζεται με όρους συγκέντρωσης αντιδρώντων, αλλά η σταθερά ταχύτητας για μια δεδομένη αντίδραση δεν εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις αντιδρώντων. Η σταθερά ταχύτητας επηρεάζεται μόνο από τη θερμοκρασία.

Η αντίδραση είναι x τάξης ως προς το A και y τάξης ως προς το B. Έτσι, η αντίδραση έχει ολική τάξη αντίδρασης ($x + y$).

Δεν υπάρχει σύνδεση μεταξύ της τάξης ενός αντιδρώντος στην έκφραση του ρυθμού και του στοιχειομετρικού συντελεστή.

Παράδειγμα: Ποια η τάξη αντίδρασης ; $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$

Όταν η ταχύτητα δίνεται από:

$$\text{rate} = k[\text{N}_2\text{O}_5]$$

Μηδενικής Τάξης Αντιδράσεις

Ο νόμος ταχύτητας για μια μηδενικής τάξης αντίδραση του τύπου

$\text{A} \rightarrow$ προϊόντα

δίνεται από

$$\text{rate} = -\frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}]^0 = k$$

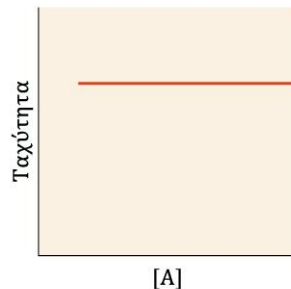
$$d[\text{A}] = -kdt$$

Integration between $t = 0$ and $t = t$ at concentrations $[\text{A}]_0$ and $[\text{A}]$ gives

$$\int_{[\text{A}]_0}^{[\text{A}]} d[\text{A}] = [\text{A}] - [\text{A}]_0 = -\int_0^t kdt = -kt$$

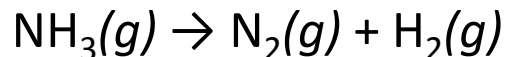
or

$$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$$



ΕΙΚΟΝΑ 15.1. Μηδενικής τάξης αντίδραση. Η ταχύτητα είναι ανεξάρτητη της συγκέντρωσης.

Παράδειγμα η διάσπαση της αέριας αμμωνίας σε επιφάνεια βολφραμίου



Μια τέτοια αντίδραση μηδενικής τάξης μπορεί να συμβεί εάν η ταχύτητα περιορίζεται, για παράδειγμα, από τη συγκέντρωση ενός καταλύτη. Η ταχύτητα της αντίδρασης δίνεται από

$$\text{Ταχύτητα} = k'\theta A$$

όπου k' είναι μια σταθερά, θ είναι το κλάσμα της επιφάνειας μετάλλου επικαλυμμένη από τα μόρια της προσροφημένης αμμωνίας, και A είναι η ολική επιφάνεια του καταλύτη. Αν η πίεση της αμμωνίας είναι αρκετά μεγάλη, $\theta = 1$, και η αντίδραση είναι μηδενικής τάξης για την αμμωνία. Σε αρκετά χαμηλές πιέσεις, όμως, το θ είναι ανάλογο της $[\text{NH}_3]$ στην αέρια φάση και η αντίδραση γίνεται πρώτης τάξης ως προς την αμμωνία. Η ταχύτητα θα εξαρτάται επίσης από την ποσότητα του καταλύτη, δηλαδή, την επιφάνεια A .

Πρώτης Τάξης Αντιδράσεις

$$\text{rate} = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (15.5)$$

where k (s^{-1}) is the first-order rate constant. Rearranging Equation 15.5, we get

$$-\frac{d[A]}{[A]} = kdt$$

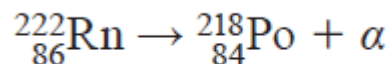
Integrating between $t = 0$ and $t = t$ at concentrations $[A]_0$ and $[A]$, we obtain

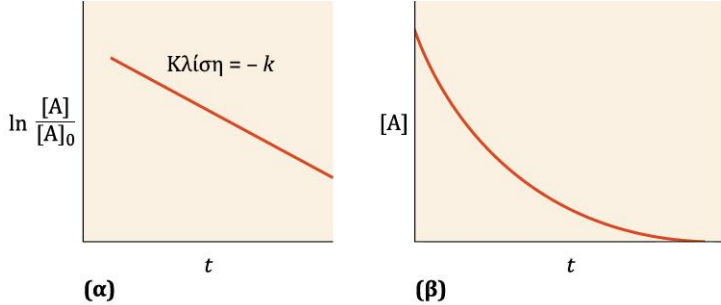
$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -\int_0^t kdt$$
$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \quad (15.6)$$

or

$$[A] = [A]_0 e^{-kt} \quad (15.7)$$

Παράδειγμα 1^{ης} τάξης





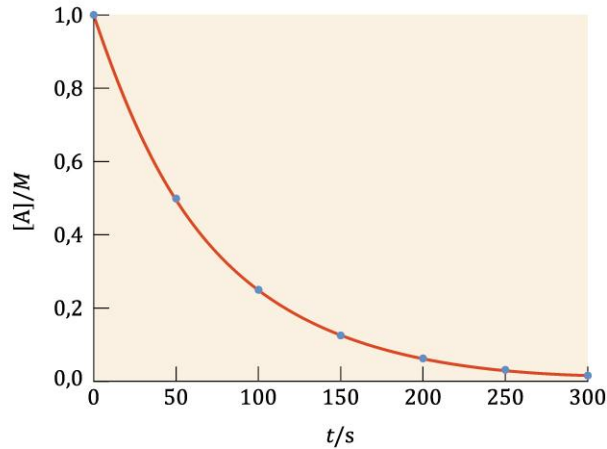
ΕΙΚΟΝΑ 15.2. Αντίδραση πρώτης τάξης. **(α)** Γραφική παράσταση με βάση την Εξίσωση 15.6 με κλίση ίση με $-k$. **(β)** Εκθετική ελάττωση της $[A]$ με τον χρόνο σύμφωνα με την Εξίσωση 15.7.

Ημιζωή μιας Αντίδρασης. Ο χρόνος ημιζωής μιας αντίδρασης ορίζεται ως ο χρόνος που χρειάζεται ώστε η συγκέντρωση του αντιδρώντος να μειωθεί στο μισό της αρχικής της τιμής. Για παράδειγμα, σε μια πρώτης τάξης αντίδραση, καθώς $[A] = [A]_0/2$, $t = t_{1/2}$ και η Εξίσωση 15.6 γίνεται

$$\ln \frac{[A]_0/2}{[A]_0} = -kt_{1/2}$$

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

Ο χρόνος ημιζωής μιας πρώτης τάξης αντίδρασης είναι ανεξάρτητος της αρχικής συγκέντρωσης (Σχήμα 15.3). Για να μειωθεί το A από 1 M σε 0.5 M χρειάζεται τόσο χρόνο όσο για να μειωθεί το A από 0.1 M σε 0.05 M.



ΕΙΚΟΝΑ 15.3. Ο χρόνος ημιζωής μιας αντίδρασης πρώτης τάξης ($A \rightarrow$ προϊόν). Η αρχική συγκέντρωση ορίζεται αυθαίρετα στο 1 M , και το A αντιδρά με σταθερό χρόνο ημιζωής 50 s .

Δεύτερης Τάξης Αντιδράσεις

Υποθέτουμε δύο τύπους αντιδράσεων δεύτερης τάξης εδώ. Στον έναν τύπο, υπάρχει μόνο ένα αντιδρών. Ο δεύτερος τύπος περιέχει δύο διαφορετικά αντιδρώντα.

Ο πρώτος τύπος αναπαρίσταται από τη γενική αντίδραση

$A \rightarrow$ προϊόντα

και η ταχύτητα είναι

$$\text{rate} = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = - \int_0^t k dt$$

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

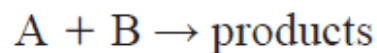
$$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0} \quad (15.11)$$

Για την ημιζωή

$$\frac{1}{[A]_0/2} = kt_{1/2} + \frac{1}{[A]_0}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

Ο δεύτερος τύπος της αντίδρασης δεύτερης τάξης αναπαρίσταται από



and

$$\text{rate} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A][B] \quad (15.13)$$

This reaction is first order in A, first order in B, and second order overall. Let

$$[A] = [A]_0 - x$$

$$[B] = [B]_0 - x$$

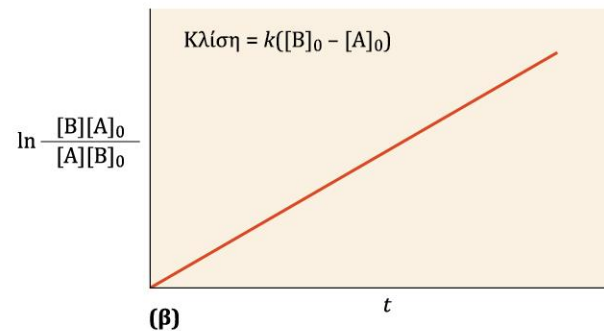
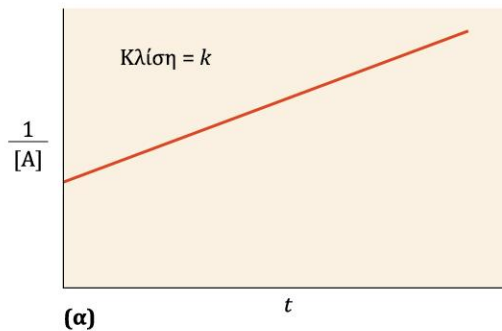
$$\begin{aligned} -\frac{d[A]}{dt} &= -\frac{d([A]_0 - x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k[A][B] \\ &= k([A]_0 - x)([B]_0 - x) \end{aligned}$$

$$\frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} = kdt$$

$$\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \frac{([B]_0 - x)[A]_0}{([A]_0 - x)[B]_0} = kt$$

$$\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \frac{[B][A]_0}{[A][B]_0} = kt$$

Η παραπάνω Εξίσωση προέκυψε υποθέτοντας ότι $[A]_0 < [B]_0$. Αν $[A]_0 = [B]_0$ τότε ισχύει η 15.11 (εικόνα 15.5α)

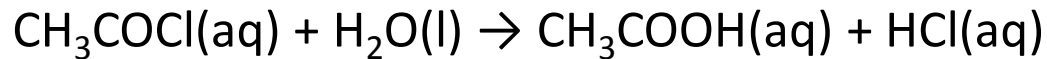


ΕΙΚΟΝΑ 15.5. Αντιδράσεις δεύτερης τάξης. **(α)** Γραφική παράσταση βασισμένη στην Εξίσωση 15.11. **(β)** Γραφική παράσταση βασισμένη στην Εξίσωση 15.14.

Μερικά παραδείγματα αντιδράσεων δεύτερης τάξης:

- $\text{CH}_3\text{CHO}(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$
- $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}(\text{aq}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{aq}) + \text{Br}^-(\text{aq})$

Ψευδο-Πρώτης Τάξης Αντιδράσεις. Μια ενδιαφέρουσα ειδική περίπτωση δεύτερης τάξης αντιδράσεων λαμβάνει χώρα όταν ένα από τα αντιδρώντα βρίσκεται σε μεγάλη περίσσεια. Ένα παράδειγμα είναι η υδρόλυση του ακετυλο-χλωριδίου:



Επειδή η συγκέντρωση του νερού είναι περίπου 55.5M η ποσότητα του νερού που καταναλώθηκε είναι αμελητέα σε σύγκριση με την ποσότητα του νερού που υπάρχει κανονικά. Έτσι, μπορούμε να εκφράσουμε την ταχύτητα ως

$$\begin{aligned}\frac{d[\text{CH}_3\text{COCl}]}{dt} &= k'[\text{CH}_3\text{COCl}][\text{H}_2\text{O}] \\ &= k[\text{CH}_3\text{COCl}]\end{aligned}$$

όπου $k = k'[\text{H}_2\text{O}]$. Η αντίδραση ως εκ τούτου φαίνεται να ακολουθεί πρώτης τάξης κινητική και ονομάζεται ψευδο-πρώτης τάξης αντίδραση.

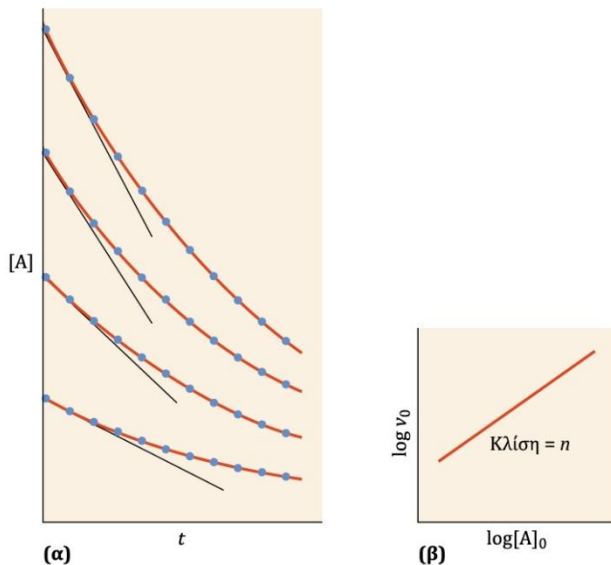
Προσδιορισμός της Τάξης Αντίδρασης

α) Μέθοδος Ολοκλήρωσης. Μια προφανής διαδικασία είναι να μετρήσουμε τη συγκέντρωση των αντιδρώντων σε διάφορα χρονικά διαστήματα μιας αντίδρασης και να υποκαταστήσουμε τα δεδομένα στις εξισώσεις. Η εξίσωση που δίνει την πιο σταθερή τιμή της σταθεράς ταχύτητας για σειρά χρονικών διαστημάτων είναι εκείνη που ανταποκρίνεται καλύτερα στη σωστή τάξη της αντίδρασης. Πρακτικά, αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται για την απλή διάκριση μεταξύ π.χ. της πρώτης και δεύτερης τάξης αντιδράσεις.

β) Διαφορική Μέθοδος. Αυτή η μέθοδος αναπτύχθηκε από τον van't Hoff το 1884. Επειδή η ταχύτητα v μιας n -ιοστής τάξης αντίδραση είναι ανάλογη με τη n -ιοστή δύναμη της συγκέντρωσης του αντιδρώντος, γράφουμε

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

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



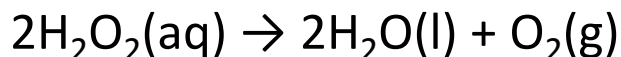
ΕΙΚΟΝΑ 15.6. (α) Μέτρηση των αρχικών ταχυτήτων, v_0 , μιας αντίδρασης σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. (β) Γραφική παράσταση του $\log v_0$ συναρτήσει του $\log[A]$.

γ) Μέθοδος Χρόνου Ημιζωής. Άλλη μια απλή μέθοδος προσδιορισμού της τάξης της αντίδρασης είναι να βρούμε την εξάρτηση του χρόνου ημιζωής μιας αντίδρασης στην αρχική συγκέντρωση. Αυτή η διαδικασία είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για τις αντιδράσεις πρώτης τάξης επειδή ο χρόνος ημιζωής τους είναι ανεξάρτητος από την συγκέντρωση.

δ) Μέθοδος Απομόνωσης. Αν μια αντίδραση περιέχει περισσότερους από έναν τύπο αντιδρώντων, μπορούμε να κρατήσουμε σταθερές τις συγκεντρώσεις όλων των αντιδρώντων εκτός από ένα και να μετρήσουμε την ταχύτητα ως συνάρτηση της συγκέντρωσης αυτού του αντιδρώντος. Κάθε αλλαγή στην ταχύτητα θα πρέπει να οφείλεται μόνο σε αυτό το αντιδρών. Επαναλαμβάνουμε τη διαδικασία και για το δεύτερο αντιδρών, κοκ. Με αυτό τον τρόπο, μπορούμε να πάρουμε την συνολική τάξη της αντίδρασης.

Μοριακότητα μιας Αντίδρασης

Μια αντίδραση είναι άθροισμα μερικών βημάτων· η ακολουθία των βημάτων ονομάζεται μηχανισμός της αντίδρασης. Ο μηχανισμός πρέπει να υπολογίζει τη συνολική στοιχειομετρία, το νόμο ταχύτητας και άλλους παράγοντες π.χ. :

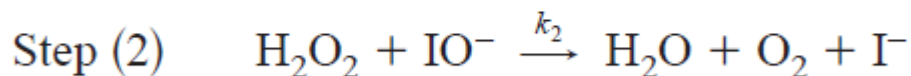
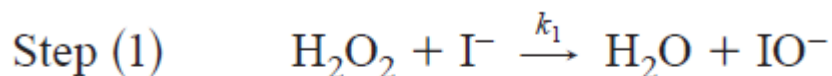


Όταν αυτή η αντίδραση καταλύεται από ιόντα ιωδίου, ο νόμος της ταχύτητας βρίσκεται να είναι

$$\text{Ταχύτητα} = k[\text{H}_2\text{O}_2] [\text{I}^-]$$

Έτσι, η αντίδραση είναι πρώτης τάξης σε σχέση με τα δύο H_2O_2 και I^- .

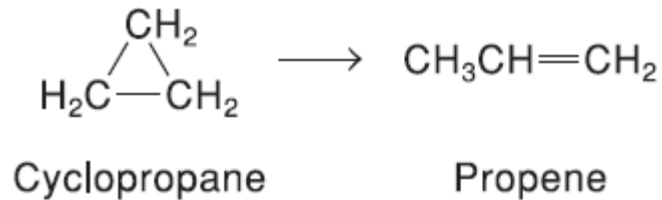
Αν και η λέξη τάξη αντανακλά την ολική μεταβολή κατά τη μετάβαση από τα αντιδρώντα στα προϊόντα, η μοριακότητα μιας αντίδρασης αναφέρεται σε μια κινητική διαδικασία η οποία μπορεί να είναι μόνο το ένα στάδιο της συνολικής αντίδρασης. Η διάσταση του H_2O_2 πραγματοποιείται σε δύο στάδια:



Πως συσχετίζεται η εξάρτηση της ταχύτητας με τα 2 στάδια; $k_1 \ll k_2$. Η ολική ταχύτητα της διάστασης εξαρτάται από το καθορίζον την ταχύτητα στάδιο, και έχουμε: $\text{ταχύτητα} = k_1[\text{H}_2\text{O}_2] [\text{I}^-]$, όπου $k_1 = k$. Τα ιόντα IO^- ονομάζονται ενδιάμεσο είδος

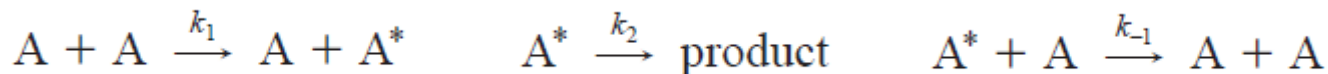
Μονομοριακές Αντιδράσεις

Αντιδράσεις όπως ο cis-trans ισομερισμός, η θερμική αποσύνθεση, η διάνοιξη δακτυλίου και η ρακεμοποίηση είναι συνήθως μονομοριακές, γιατί περιέχουν μόνο ένα μόριο αντιδρώντος στο στοιχειώδες στάδιο. Για παράδειγμα, τα ακόλουθα στοιχειώδη στάδια αέριας φάσης είναι μονομοριακά:



Οι μονομοριακές αντιδράσεις συχνά ακολουθούν πρώτης τάξης νόμο ταχύτητας. Επειδή, αυτές οι αντιδράσεις πιθανά συμβαίνουν ως αποτέλεσμα δυαδικής σύγκρουσης μέσω της οποίας τα αντιδρώντα μόρια αποκτούν την απαραίτητη ενέργεια για να αλλάξουν δομές, θα περιμέναμε να είναι διμοριακές διεργασίες και επομένως αντιδράσεις δεύτερης τάξης. Τι ακριβώς συμβαίνει;

;



$$\frac{d[\text{product}]}{dt} = k_2[\text{A}^*]$$

Επειδή το A^* είναι ένα ενεργειακά εξαιρετικό είδος, έχει μικρή σταθερότητα και μικρό χρόνο ζωής. Η συγκέντρωσή του στην αέρια φάση δεν είναι μόνο χαμηλή αλλά πιθανώς αρκετά σταθερή. Μπορούμε να εφαρμόσουμε την προσέγγιση σταθερής κατάστασης. Η μεταβολή της ταχύτητας του $[A^*]$ δίνεται από τα στάδια που οδηγούν στον σχηματισμό του A^* αφαιρώντας τα στάδια που οδηγούν στην απομάκρυνση του A^* .

$$\frac{d[A^*]}{dt} = 0 = k_1[A]^2 - k_{-1}[A][A^*] - k_2[A^*]$$

Solving for $[A^*]$, we obtain

$$[A^*] = \frac{k_1[A]^2}{k_2 + k_{-1}[A]}$$

The rate of product formation is now given by

$$\frac{d[\text{product}]}{dt} = k_2[A^*] = \frac{k_1k_2[A]^2}{k_2 + k_{-1}[A]}$$

Για υψηλές πιέσεις >1 atm:

$$k_{-1}[A][A^*] \gg k_2[A^*]$$

or

$$k_{-1}[A] \gg k_2$$

The rate in this case is given by

$$\frac{d[\text{product}]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A]$$

Για χαμηλές πιέσεις <0.01 atm

$$k_{-1}[A][A^*] \ll k_2[A^*]$$

$$\frac{d[\text{product}]}{dt} = k_1[A]^2$$

$$k_{-1}[A] \ll k_2$$

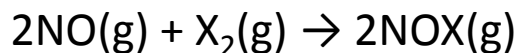
Διμοριακές Αντιδράσεις

Κάθε στοιχειώδες στάδιο το οποίο περιέχει δύο αντιδρώντα μόρια είναι μια διμοριακή αντίδραση.

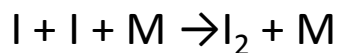
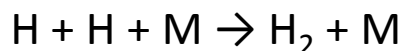
- $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$
- $\text{NO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{NO} + \text{CO}_2$
- $2\text{NOCl} \rightarrow 2\text{NO} + \text{Cl}_2$
- Στη διαλυτή φάση έχουμε
- $2\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow (\text{CH}_3\text{COOH})_2$ (σε μη πολικούς διαλύτες)
- $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$

Τριμοριακές Αντιδράσεις

- Ένα στοιχειώδες στάδιο το οποίο περιέχει την ταυτόχρονη συμπλοκή τριών αντιδρώντων μορίων ονομάζεται τριμοριακή αντίδραση. Η πιθανότητα σύγκρουσης τριών σωμάτων είναι συνήθως αρκετά μικρή και μόνο ελάχιστες τέτοιες αντιδράσεις είναι γνωστές. Όλες περιέχουν νιτρικό οξύ ως ένα από τα αντιδρώντα:

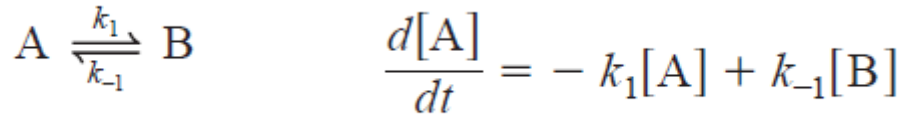


όπου $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{ή } \text{I}$. Άλλος τύπος τριμοριακής «αντίδρασης» περιέχει ατομικούς ανασυνδυασμούς στην αέρια φάση, όπως,



όπου M είναι συνήθως κάποιο αδρανές αέριο όπως N_2 ή Ar .

Αντιστρεπτές Αντιδράσεις

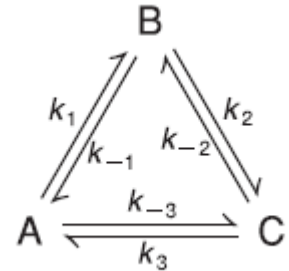


Στην ισορροπία, δεν υπάρχει καθαρός ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του A με το χρόνο, ο οποίος είναι $d[A]/dt = 0$, έτσι

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

$$\frac{[B]}{[A]} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K$$

αρχή μικροσκοπικής
αντιστρεψιμότητας

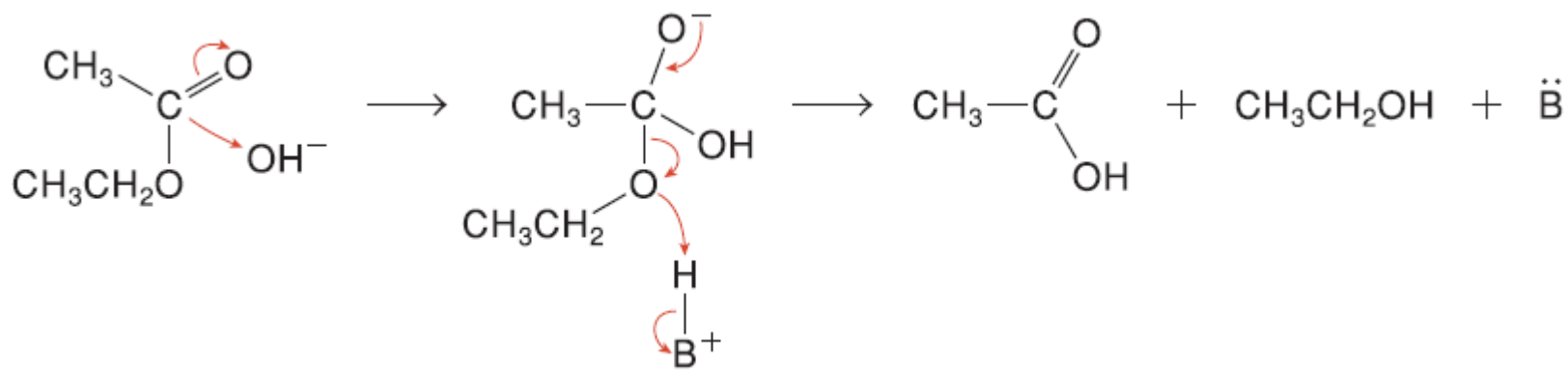
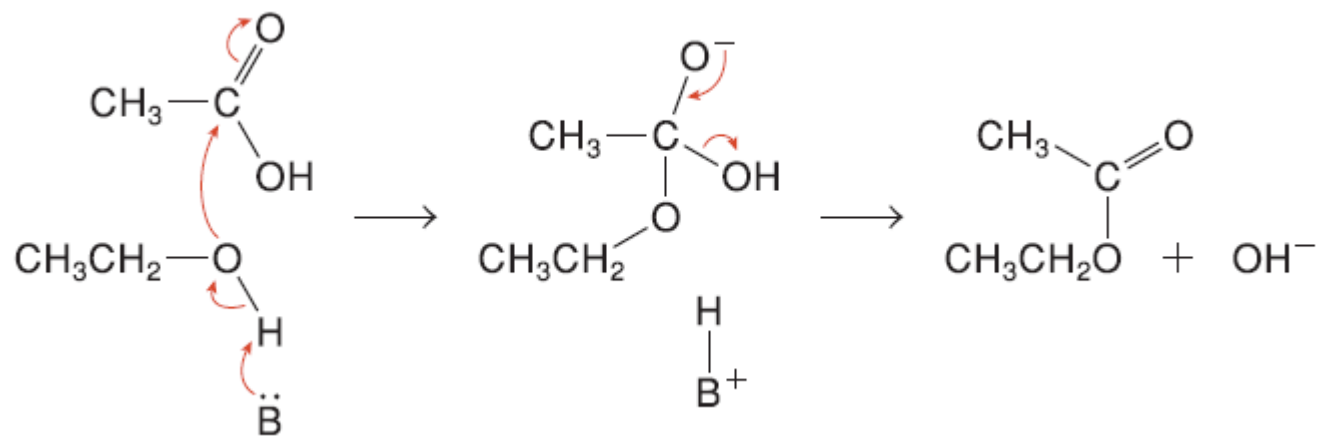


$$k_1[A] = k_{-1}[B]$$

$$k_2[B] = k_{-2}[C]$$

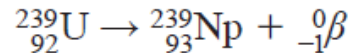
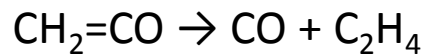
$$k_3[C] = k_{-3}[A]$$

$$k_1 k_2 k_3 = k_{-1} k_{-2} k_{-3}$$

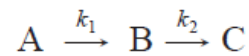


Διαδοχικές αντιδράσεις

Μία διαδοχική αντίδραση είναι αυτή στην οποία το προϊόν από το πρώτο στάδιο γίνεται το αντιδρών για το δεύτερο στάδιο, και ούτω καθεξής. Η θερμική αποσύνθεση της ακετόνης στην αέρια φάση είναι ένα παράδειγμα:



For a two-step consecutive reaction, we have



Because each step is first order, the rate law equations are

$$\frac{d[\text{A}]}{dt} = -k_1[\text{A}]$$

$$\frac{d[\text{B}]}{dt} = k_1[\text{A}] - k_2[\text{B}]$$

$$\frac{d[\text{C}]}{dt} = k_2[\text{B}]$$

We assume that initially only A is present and its concentration is $[\text{A}]_0$ so that

$$[\text{A}] = [\text{A}]_0 e^{-k_1 t}$$

Με την υπόθεση της σταθερής κατάστασης για το ενδιαμέσο B

$$\frac{d[B]}{dt} = 0 = k_1[A] - k_2[B]$$

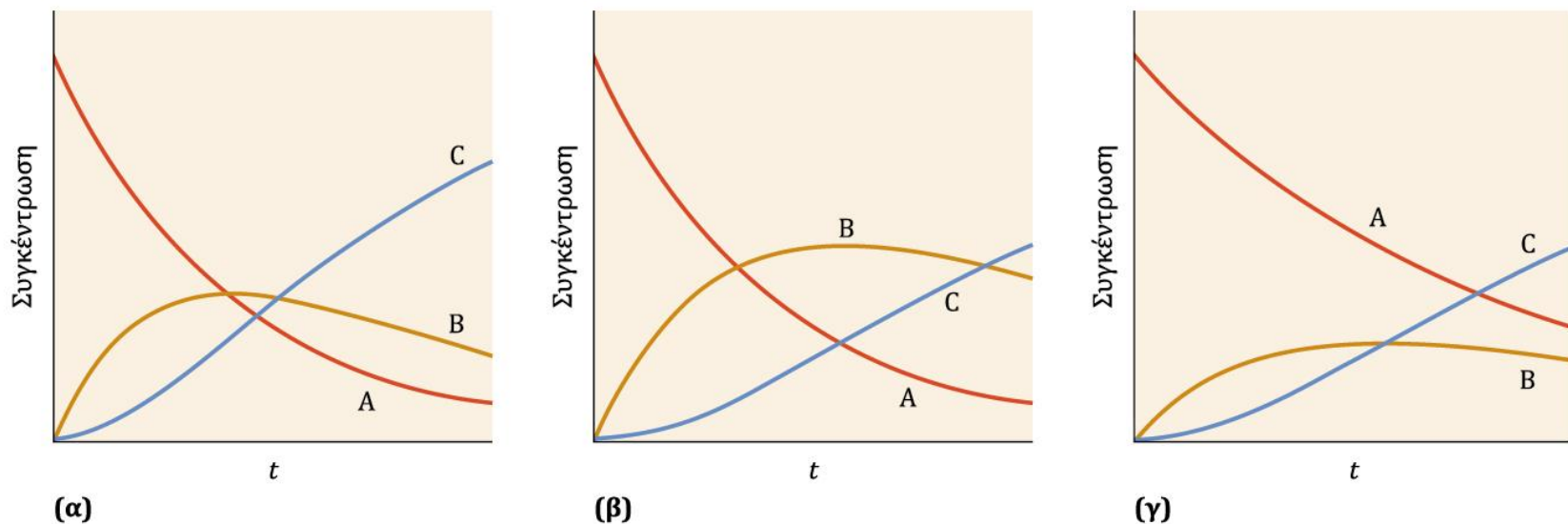
οι

$$[B] = \frac{k_1}{k_2}[A] = \frac{k_1}{k_2}[A]_0 e^{-k_1 t}$$

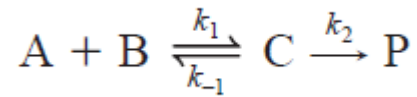
Η παραπάνω Εξίσωση χρησιμοποιείται αν $k_2 \gg k_1$. Κάτω από αυτή τη συνθήκη, τα μόρια του B μετατρέπονται σε C αμέσως μόλις σχηματίζονται, έτσι η $[B]$ παραμένει σταθερή και ελάχιστα συγκρίσιμη με $[A]$.

Για να εξάγουμε μια έκφραση για τη $[C]$, παρατηρούμε ότι σε κάθε στιγμή έχουμε $[A]_0 = [A] + [B] + [C]$.

$$\begin{aligned}
 [C] &= [A]_0 - [A] - [B] \\
 &= [A]_0 \left(1 - e^{-k_1 t} - \frac{k_1}{k_2} e^{-k_1 t} \right) \\
 &= [A]_0 (1 - e^{-k_1 t}) \quad (15.33)
 \end{aligned}$$



ΕΙΚΟΝΑ 15.7. Η μεταβολή των συγκεντρώσεων των A, B και C με το χρόνο για μια διαδοχική αντίδραση $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$.
(α) $k_1 = k_2$, **(β)** $k_1 = 2k_2$, **(γ)** $k_1 = 0,5k_2$.



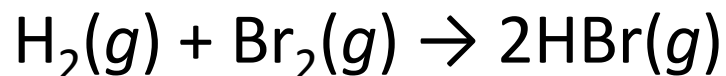
$$K = \frac{[C]}{[A][B]} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

and the rate of formation of P is given by

$$\begin{aligned} \frac{d[P]}{dt} &= k_2[C] = k_2K[A][B] \\ &= \frac{k_1k_2}{k_{-1}}[A][B] \end{aligned}$$

- **Αλυσιδωτές Αντιδράσεις**

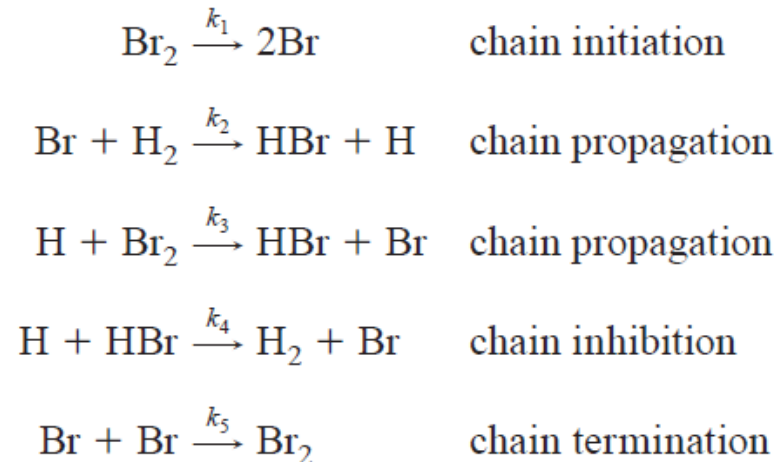
Μια από τις πιο γνωστές αλυσιδωτές αντιδράσεις στην αέρια φάση περιέχει το σχηματισμό του υδροβρωμίου από μοριακό υδρογόνο και βρώμιο μεταξύ 230°C και 300°C:



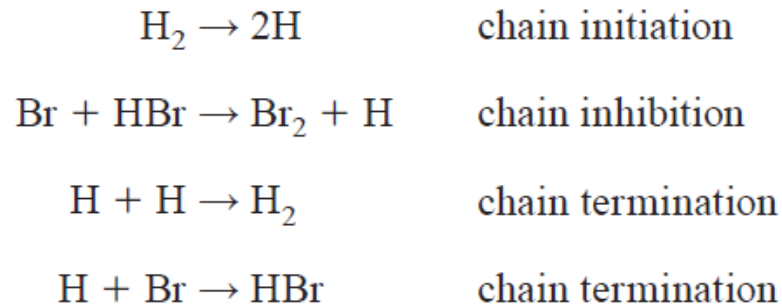
Η πολυπλοκότητα αυτής της αντίδρασης υποδεικνύεται από την εξίσωση ταχύτητας,

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{\alpha[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + \beta[\text{HBr}]/[\text{Br}_2]}$$

όπου α και β είναι κάποιες σταθερές. Η τάξη της αντίδρασης δεν είναι ακέραιος αριθμός. Υποθέτουμε ότι μια αλυσίδα αντιδράσεων εμφανίζεται ως εξής:

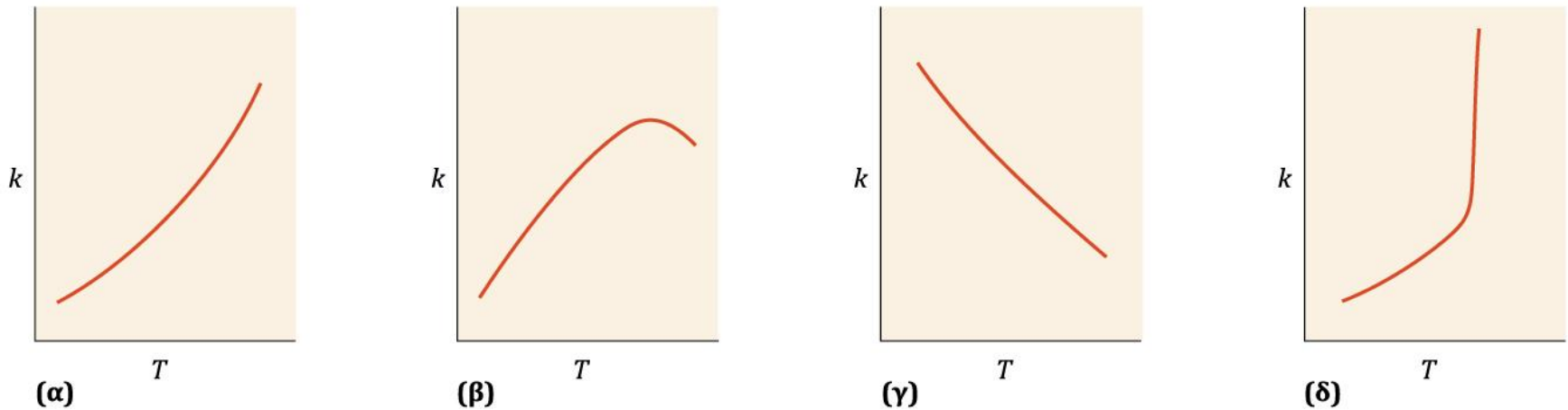


The following reactions play only a minor role in determining the rate:



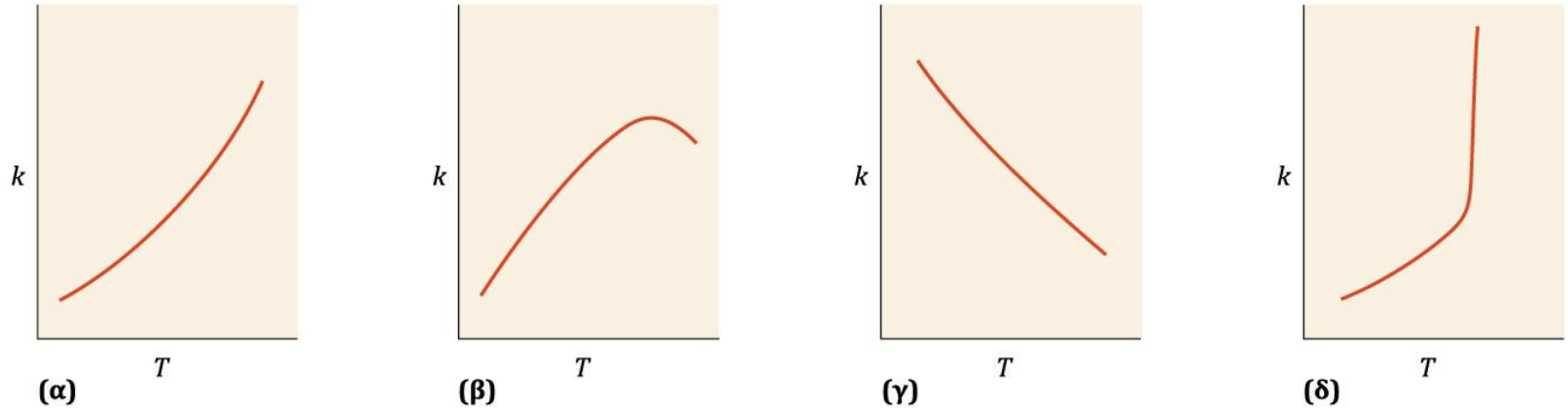
Η Επίδραση της Θερμοκρασίας στην Ταχύτητα Αντίδρασης

Η Επίδραση της Θερμοκρασίας στην Ταχύτητα Αντίδρασης



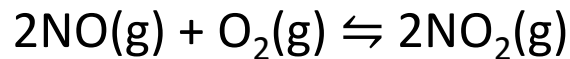
ΕΙΚΟΝΑ 15.8. Τέσσερεις τύποι εξάρτησης της θερμοκρασίας για τις σταθερές ταχύτητας, βλ. κείμενο.

Η Επίδραση της Θερμοκρασίας στην Ταχύτητα Αντίδρασης



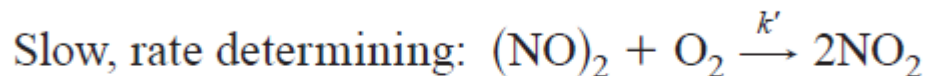
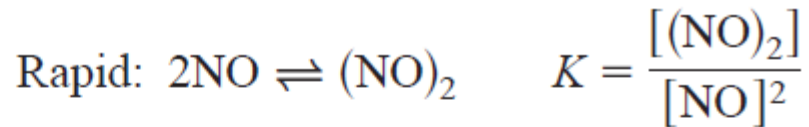
ΕΙΚΟΝΑ 15.8. Τέσσερεις τύποι εξάρτησης της θερμοκρασίας για τις σταθερές ταχύτητας, βλ. κείμενο.

Σε μια ενζυμικά καταλυόμενη αντίδραση, το μόριο του ενζύμου πρέπει να είναι σε συγκεκριμένη διαμόρφωση για να αντιδράσει με το μόριο υποστρώματος. Σε υψηλές θερμοκρασίες, το μόριο μπορεί υφίσταται μετουσίωση, χάνοντας έτσι την αποτελεσματικότητά του ως καταλύτης. Συνεπώς, η ταχύτητα θα μειωθεί με αύξηση της θερμοκρασίας.



Ο νόμος ταχύτητας είναι Ταχύτητα = $k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$

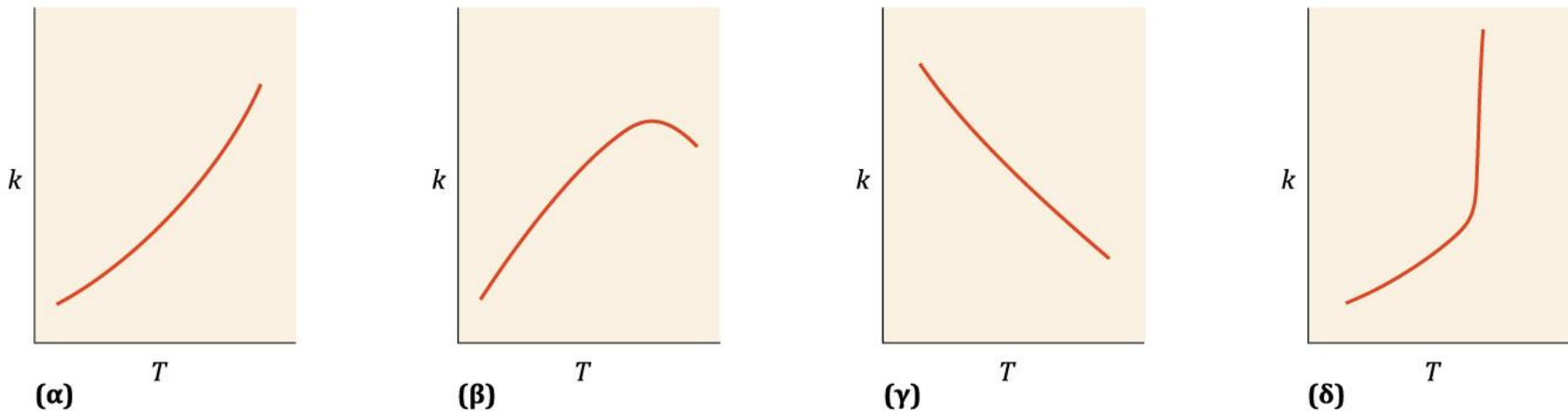
Δύο διμοριακά στάδια:



Thus, the overall rate is

$$\begin{aligned} \text{rate} &= k'[(\text{NO})_2][\text{O}_2] = k'K[\text{NO}]^2[\text{O}_2] \\ &= k[\text{NO}]^2[\text{O}_2] \end{aligned}$$

όπου $k = k'K$. Η ισορροπία μεταξύ 2NO και $(\text{NO})_2$ είναι εξώθερμη από αριστερά προς δεξιά. Επειδή η μείωση της K με τη θερμοκρασία υπερτερεί της αύξησης στην k' με τη θερμοκρασία, η ολική ταχύτητα μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από ένα ορισμένο εύρος θερμοκρασίας.



ΕΙΚΟΝΑ 15.8. Τέσσερεις τύποι εξάρτησης της θερμοκρασίας για τις σταθερές ταχύτητας, βλ. κείμενο.

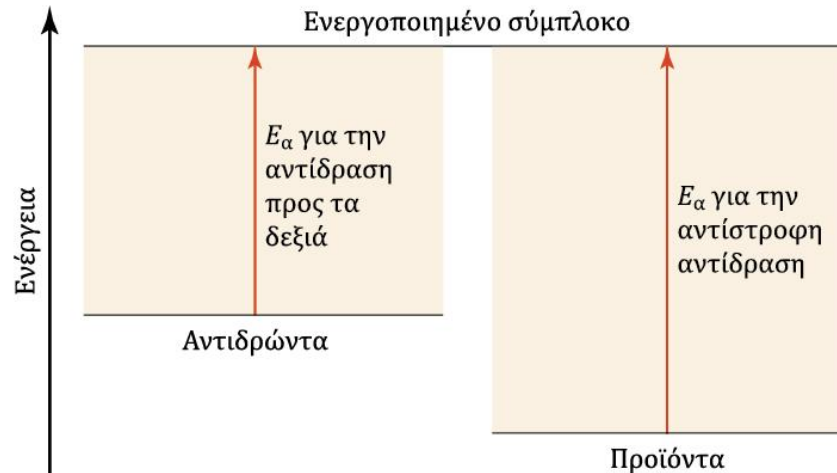
Η συμπεριφορά που φαίνεται στο Σχήμα 15.8δ ανταποκρίνεται σε μια αλυσιδωτή αντίδραση. Στην αρχή, η ταχύτητα αυξάνεται σταδιακά με τη θερμοκρασία. Σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, οι αντιδράσεις διάδοσης της αλυσίδας γίνονται σημαντικές, και η αντίδραση γίνεται κυριολεκτικά εκρηκτική.

Η Εξίσωση Arrhenius

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

όπου k είναι η σταθερά ταχύτητας, A ονομάζεται ο παράγοντας συχνότητας ή ο προ εκθετικός παράγοντας, E_a είναι η ενέργεια ενεργοποίησης (kJ mol^{-1}), R είναι η σταθερά αερίων, και T είναι η απόλυτη θερμοκρασία. Η ενέργεια ενεργοποίησης είναι η ελάχιστη ποσότητα ενέργειας που απαιτείται για να αρχίσει μια χημική αντίδραση. Ο παράγοντας συχνότητας, A , αναπαριστά τη συχνότητα συγκρούσεων μεταξύ των αντιδρώντων μορίων. Ο παράγοντας $\exp(-E_a/RT)$ αναπαριστά το λόγο των μοριακών συγκρούσεων που έχουν ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη με την ενέργεια ενεργοποίησης E_a .

ΕΙΚΟΝΑ 15.9. Σχηματικό διάγραμμα της ενέργειας ενεργοποίησης για μια εξώθερμη αντίδραση.



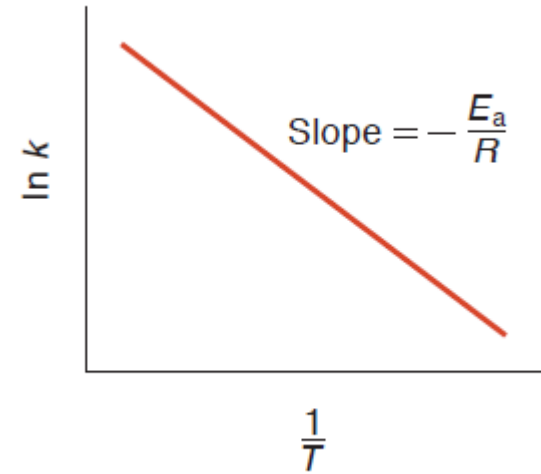
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Έτσι, η γραφική παράσταση του $\ln k$ συναρτήσει $1/T$ δίνει μια ευθεία γραμμή της οποίας η κλίση, που είναι αρνητική, είναι ίση με $-E_a/R$. Εναλλακτικά, εάν γνωρίζουμε τις σταθερές ταχύτητας k_1 και k_2 σε T_1 και T_2 , έχουμε,

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1}$$

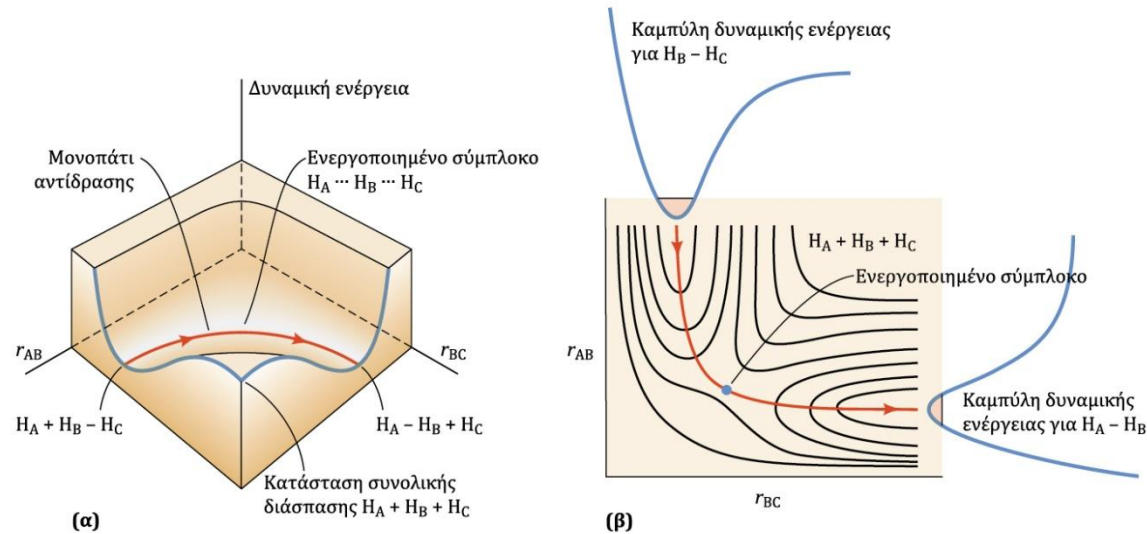
$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

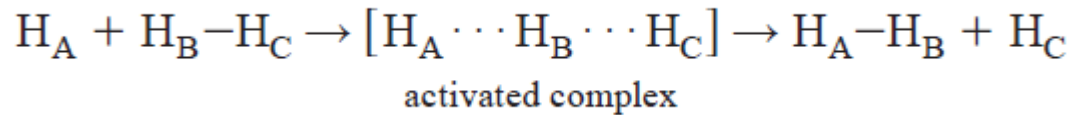


Επιφάνειες Δυναμικής Ενέργειας

Για το σύστημα $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$ υποθέτοντας ότι η διαμόρφωση της ελάχιστης ενέργειας είναι γραμμική και έτσι μόνο μήκη δύο δεσμών χρειάζεται να καθοριστούν. Συνεπώς, απαιτείται μόνο μια τρισδιάστατη γραφική παράσταση. ονομάζοντας τα άτομα A, B, Γ, μπορούμε να αναπαραστήσουμε την αντίδραση ως



ΕΙΚΟΝΑ 15.11. Η αντίδραση $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$. (α) Επιφάνεια δυναμικής ενέργειας. (β) Περίγραμμα διαγράμματος της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας.



Θεωρίες των Ταχυτήτων Αντίδρασης

A) Θεωρία Συγκρούσεων

$A + A \rightarrow \text{προϊόν}$

ο αριθμός των δυαδικών συγκρούσεων ανά κυβικό μέτρο ανά δευτερόλεπτο μεταξύ των μορίων A «σκληρής σφαίρας» δίνεται από

$$Z_{AA} = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi d^2 \bar{c} \left(\frac{N_A}{V} \right)^2$$

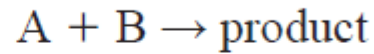
Η μέση ταχύτητα

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

so that

$$Z_{AA} = 2 \left(\frac{N_A}{V} \right)^2 d^2 \sqrt{\frac{\pi k_B T}{m_A}}$$

For a bimolecular reaction of the type



the binary collision number is

$$Z_{AB} = \left(\frac{N_A}{V}\right)\left(\frac{N_B}{V}\right)d_{AB}^2\sqrt{\frac{8\pi k_B T}{\mu}}$$

where d_{AB} is the collision diameter between A and B, and μ , the *reduced mass*, is given by

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (15.41)$$

Δεν οδηγούν όλες οι συγκρούσεις σε προϊόν. Πρέπει να βάλουμε την ενέργεια ενεργοποίησης

For the $A + B \rightarrow \text{product}$ reaction, we write

$$\begin{aligned} \text{rate} &= Z_{AB}e^{-E_a/RT} \\ &= \left(\frac{N_A}{V}\right)\left(\frac{N_B}{V}\right)d_{AB}^2\sqrt{\frac{8\pi k_B T}{\mu}}e^{-E_a/RT} \end{aligned}$$

Division of the rate by $(N_A/V)(N_B/V)$ gives a rate constant in molecular units (SI units: $\text{m}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$),*

$$k = \frac{\text{rate}}{(N_A/V)(N_B/V)} = z_{AB} e^{-E_a/RT} \quad (15.43)$$

where

$$z_{AB} = d_{AB}^2 \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{\mu}}$$

Comparing Equation 15.36 with Equation 15.43, we get

$$A = z_{AB} = d_{AB}^2 \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{\mu}}$$

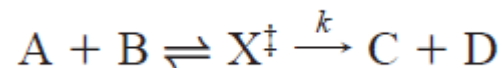
Έχουν βρεθεί σημαντικές αποκλίσεις για αντιδράσεις που περιέχουν πολύπλοκα μόρια. Ο λόγος είναι ότι η απλή κινητική θεωρία υπολογίζει κάθε επαρκώς ενεργητική σύγκρουση ως αποτελεσματική σύγκρουση. Στην πραγματικότητα, τα μόρια μπορεί να μην πλησιάσουν το ένα το άλλο με τον κατάλληλο τρόπο ώστε να συμβεί μια αντίδραση.

$$k = Pze^{-E_a/RT}$$

όπου το P, που καλείται ως πιθανότητα, ή στερικός παράγοντας, λαμβάνει υπόψη ότι σε ένα σύμπλεγμα σύγκρουσης, τα μόρια πρέπει να είναι κατάλληλα προσανατολισμένα για να υποστούν αντίδραση.

Θεωρία Μεταβατικής Κατάστασης

Η θεωρία συγκρούσεων είναι διαισθητικά ελκυστική έχει κάποια σοβαρά μειονεκτήματα. Επειδή βασίζεται στην κινητική θεωρία των αερίων, υποθέτει ότι τα αντιδρώντα είναι σκληρές σφαίρες και αγνοεί εντελώς τις δομές των μορίων. Γι' αυτό το λόγο, δεν μπορεί να υπολογίσει ικανοποιητικά τον παράγοντα πιθανότητας σε μοριακό επίπεδο. Μια διαφορετική προσέγγιση είναι η θεωρία μεταβατικής κατάστασης (επίσης γνωστή ως θεωρία ενεργού συμπλόκου), η οποία μας επιτρέπει να υπολογίσουμε τη σταθερά ταχύτητας με σημαντική ακρίβεια. Το σημείο έναρξης της θεωρίας μεταβατικής κατάστασης είναι παρόμοιο με αυτό της θεωρίας συγκρούσεων. Σε μια διμοριακή σύγκρουση, ένα ενεργοποιημένο σύμπλοκο (που ονομάζεται επίσης σύμπλοκο μεταβατικής κατάστασης) σχηματίζεται με σχετικά υψηλή ενέργεια.



Μια θεμελιώδης παραδοχή της θεωρίας μεταβατικής κατάστασης (και μια που τη διαφοροποιεί από τη θεωρία συγκρούσεων) είναι ότι τα αντιδρώντα είναι πάντα σε ισορροπία με το X^\ddagger .

$$K^\ddagger = \frac{[X^\ddagger]}{[A][B]} \quad \text{rate} = k[A][B]$$

$$k = \frac{k_B T}{h} K^\ddagger (M^{1-m})$$

Θερμοδυναμική Διατύπωση Θεωρίας Μεταβατικής Κατάστασης

Η σταθερά ταχύτητας μπορεί να συσχετιστεί με τις θερμοδυναμικές ιδιότητες μιας αντίδρασης. Γράφουμε

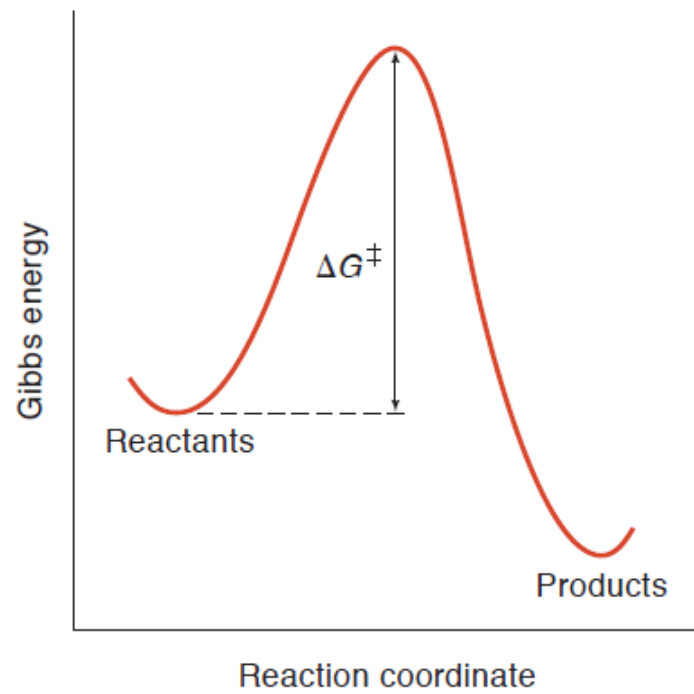
$$\Delta G^{\ddagger} = -RT \ln K^\ddagger$$

Ως εκ τούτου,

$$K^\ddagger = e^{-\Delta G^{\ddagger}/RT}$$

όπου ΔG^{\ddagger} , η πρότυπη μοριακή ενέργεια ενεργοποίησης Gibbs, δίνεται από

$$\Delta G^{\ddagger} = G^\circ (\text{ενεργοποιημένου συμπλόκου}) - G^\circ (\text{αντιδρώντων})$$



The rate constant can be written as

$$k = \frac{k_{\text{B}}T}{h} e^{-\Delta G^{\ddagger}/RT} (M^{1-m}) \quad (15.48)$$

Because $k_{\text{B}}T/h$ is independent of the nature of A and B, the rate of any reaction at a given temperature is determined by ΔG^{\ddagger} . Furthermore,

$$\Delta G^{\ddagger} = \Delta H^{\ddagger} - T\Delta S^{\ddagger}$$

so Equation 15.48 becomes

$$k = \frac{k_{\text{B}}T}{h} e^{\Delta S^{\ddagger}/R} e^{-\Delta H^{\ddagger}/RT} (M^{1-m}) \quad (15.49)$$

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

$$k = Pze^{-E_a/RT}$$

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^\ddagger/R} e^{-\Delta H^\ddagger/RT} (M^{1-m})$$

Η πρώτη εξίσωση είναι μια εμπειρική εξίσωση· και το A και η E_a πρέπει να προσδιοριστούν πειραματικά.

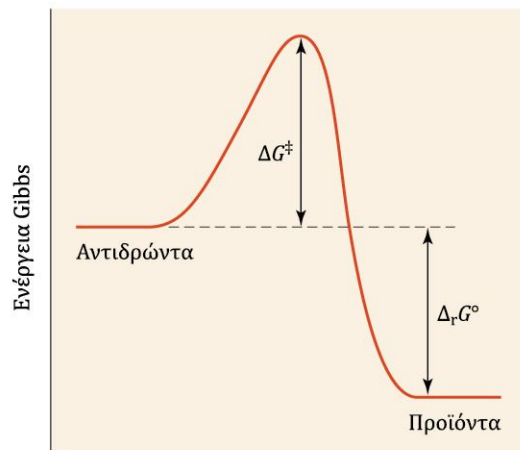
Η δεύτερη εξίσωση βασίζεται εν μέρει στην θεωρία συγκρούσεων· η τιμή του z μπορεί να υπολογιστεί από την κινητική θεωρία των αερίων. Από την άλλη πλευρά, είναι δύσκολο γενικά να εκτιμηθεί το μέγεθος του P με ακρίβεια.

Η τελευταία εξίσωση βασίζεται στην θεωρία μεταβατικής κατάστασης. Αυτή η εξίσωση μας παρέχει την θερμοδυναμική διατύπωση της σταθεράς ταχύτητας μιας αντίδρασης και είναι η πιο αξιόπιστη από τις τρεις προσεγγίσεις. Είναι επίσης η πιο δύσκολη από τις τρεις εξισώσεις στην εφαρμογή της.

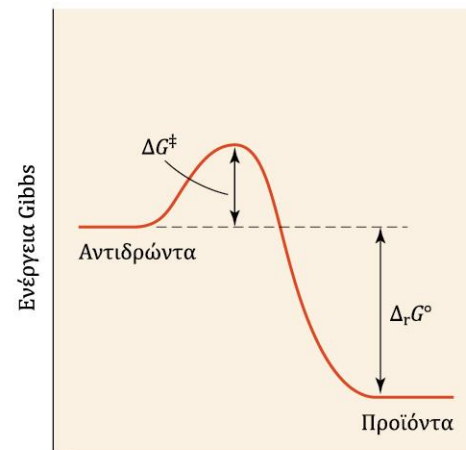
Ενζυμική Κινητική

Ένας καταλύτης μειώνει την ενέργεια ενεργοποίησης Gibbs προωθώντας ένα διαφορετικό μηχανισμό για την αντίδραση. Αυτός ο μηχανισμός ενισχύει την ταχύτητα και την εφαρμόζει τόσο στην εμπρόσθια όσο και στην αντίστροφη κατεύθυνση της αντίδρασης.

Ένας καταλύτης σχηματίζει ένα ενδιάμεσο με τα αντιδρώντα στο αρχικό στάδιο του μηχανισμού και απελευθερώνεται στο στάδιο σχηματισμού προϊόντος. Ο καταλύτης δεν εμφανίζεται στην ολική αντίδραση.



(α) Συνιστώσα αντίδρασης



(β) Συνιστώσα αντίδρασης

ΕΙΚΟΝΑ 15.21. Η μεταβολή της ενέργειας Gibbs για (α) μια μη καταλύμενη αντίδραση και (β) μια καταλύμενη αντίδραση. Μια καταλύμενη αντίδραση πρέπει να περιλαμβάνει το σχηματισμό τουλάχιστον ενός ενδιάμεσου (μεταξύ αντιδρώντος και καταλύτη). Η τιμή της $\Delta_r G^\circ$ είναι η ίδια και στις δύο περιπτώσεις.

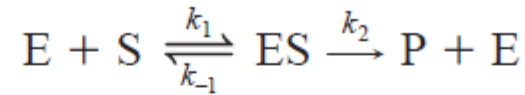
Ένας καταλύτης δεν επηρεάζει τις ενθαλπίες ή τις ενέργειες Gibbs των αντιδρώντων και των προϊόντων.

Έτσι, οι καταλύτες αυξάνουν την ταχύτητα προσέγγισης της ισορροπίας, αλλά δεν μπορούν να αλλάξουν τη σταθερά θερμοδυναμικής ισορροπίας.

Υπάρχουν δύο τύποι κατάλυσης: ετερογενής και ομογενής. Σε μια ετερογενή καταλυτική αντίδραση, τα αντιδρώντα και ο καταλύτης είναι σε διαφορετικές φάσεις (συνήθως αέριο/στερεό ή υγρό/στερεό).

Μια καταλυόμενη αντίδραση πρέπει να περιλαμβάνει το σχηματισμό τουλάχιστον ενός ενδιάμεσου (μεταξύ αντιδρώντος και καταλύτη). Η τιμή της $\Delta_f G^\circ$ είναι η ίδια και στις δύο περιπτώσεις.

Κινητική Michaelis-Menten



The initial rate of product formation, v_0 , is given by

$$v_0 = \left(\frac{d[P]}{dt} \right)_0 = k_2[ES]$$

θεωρώντας ότι $k_{-1} \gg k_2$

$$K_S = \frac{k_{-1}}{k_1} = \frac{[E][S]}{[ES]}$$

The total concentration of the enzyme at a time shortly after the start of the reaction is

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

so that

$$K_S = \frac{([E]_0 - [ES])[S]}{[ES]} \quad (15.63)$$

Solving for $[ES]$, we obtain

$$[ES] = \frac{[E]_0[S]}{K_S + [S]} \quad (15.64)$$

$$v_0 = \left(\frac{d[P]}{dt} \right)_0 = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_S + [S]} \quad (15.65)$$

Σε υψηλές συγκεντρώσεις υποστρώματος, $[S] \gg K_S$, δηλαδή η Εξίσωση μπορεί να γραφεί ως

$$v_0 = \left(\frac{d[P]}{dt} \right)_0 = k_2[E]_0$$

When all the enzyme molecules are complexed with the substrate as ES, the measured initial rate must be at its maximum value (V_{\max}), so that

$$V_{\max} = k_2[E]_0 \quad (15.66)$$

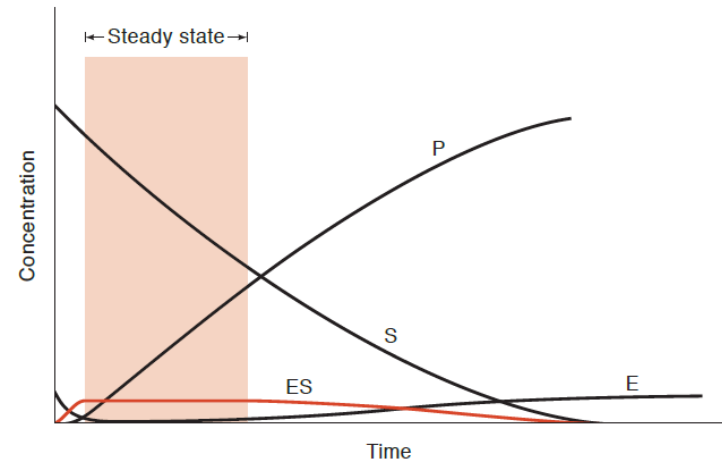
όπου V_{\max} ονομάζεται η μέγιστη ταχύτητα. Τώρα σκεφτείτε τι συμβαίνει όταν $[S] = K_S$. Από την Εξίσωση 15.65 βρίσκουμε ότι αυτή η κατάσταση δίνει $v_0 = V_{\max}/2$, έτσι η K_S ισούται με την συγκέντρωση του S όταν η αρχική ταχύτητα είναι η μισή της μέγιστης τιμής της.

Κινητική Σταθερής Κατάστασης

Μετά την ανάμειξη του ενζύμου με το υπόστρωμα, η συγκέντρωση του συμπλόκου ενζύμου-υποστρώματος θα φτάσει μια σταθερή τιμή έτσι ώστε να μπορούμε να εφαρμόσουμε την προσέγγιση σταθερής κατάστασης ως ακολούθως

$$\begin{aligned}\frac{d[\text{ES}]}{dt} &= 0 = k_1[\text{E}][\text{S}] - k_{-1}[\text{ES}] - k_2[\text{ES}] \\ &= k_1([\text{E}]_0 - [\text{ES}])[\text{S}] - (k_{-1} + k_2)[\text{ES}]\end{aligned}$$

$$[\text{ES}] = \frac{k_1[\text{E}]_0[\text{S}]}{k_1[\text{S}] + k_{-1} + k_2} \quad (15.67)$$



Substituting Equation 15.67 into 15.62 gives

$$\begin{aligned}v_0 &= \left(\frac{d[\text{P}]}{dt}\right)_0 = k_2[\text{ES}] = \frac{k_1 k_2 [\text{E}]_0 [\text{S}]}{k_1 [\text{S}] + k_{-1} + k_2} \\&= \frac{k_2 [\text{E}]_0 [\text{S}]}{[(k_{-1} + k_2)/k_1] + [\text{S}]} \\&= \frac{k_2 [\text{E}]_0 [\text{S}]}{K_M + [\text{S}]}\end{aligned}\tag{15.68}$$

where K_M , the *Michaelis constant*, is defined as

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}\tag{15.69}$$

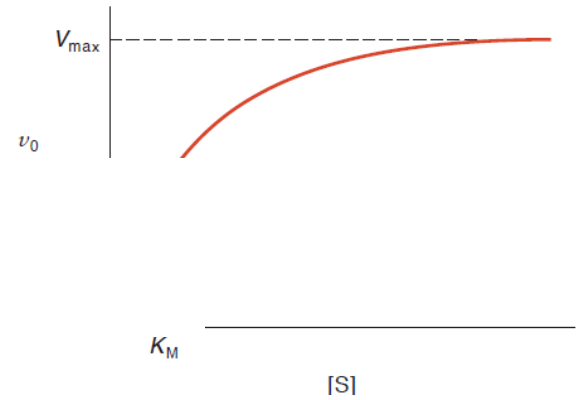
Because $[\text{E}]_0 = V_{\text{max}}/k_2$, Equation 15.68 can also be written as

$$v_0 = \frac{V_{\text{max}}[\text{S}]}{K_M + [\text{S}]}\tag{15.70}$$

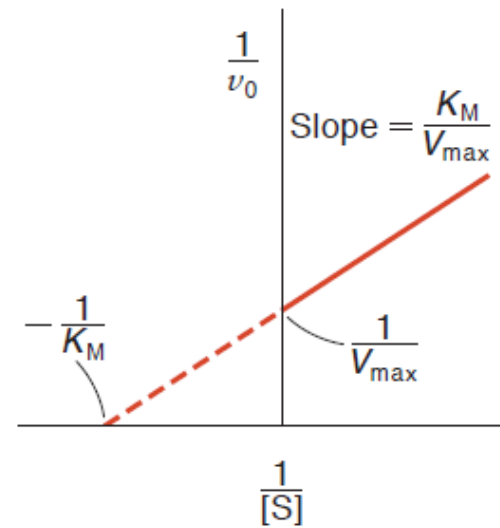
$$\frac{V_{\max}}{2} = \frac{V_{\max}[S]}{K_M + [S]}$$

or

$$K_M = [S]$$



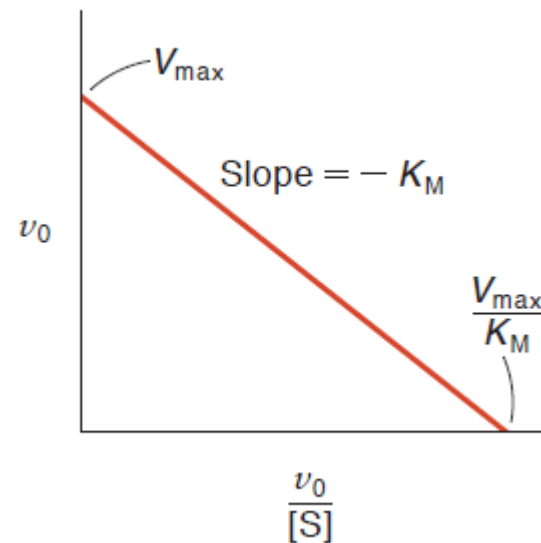
$$\frac{1}{v_0} = \frac{K_M}{V_{\max}[S]} + \frac{1}{V_{\max}}$$



$$V_{\max} = v_0 + \frac{v_0 K_M}{[S]}$$

Rearrangement gives

$$v_0 = V_{\max} - \frac{v_0 K_M}{[S]}$$



Η Σημασία των K_M και V_{max}

Η K_M αναπαριστά την συγκέντρωση του υποστρώματος στην οποία οι μισές ενεργές θέσεις του ενζύμου είναι κατειλημμένες από μόρια υποστρώματος. Η τιμή της K_M είναι κάποιες φορές ίση με τη σταθερά διάστασης του συμπλόκου ενζύμου-υποστρώματος.

Η K_M εξαρτάται από την θερμοκρασία, τη φύση του υποστρώματος, το pH, την ιονική ισχύ, και άλλες συνθήκες αντίδρασης· έτσι, η τιμή της εξυπηρετεί για να χαρακτηρίσει ένα συγκεκριμένο σύστημα ενζύμου υποστρώματος κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες. Κάθε διαφοροποίηση στην K_M (για το ίδιο ένζυμο και υπόστρωμα) είναι συχνά μία ένδειξη της ύπαρξης ενός αναστολέα ή ενεργοποιητή.

Η μέγιστη ταχύτητα, V_{max} , αναπαριστά την μέγιστη εφικτή ταχύτητα· δηλαδή, είναι η ταχύτητα στην οποία η ολική συγκέντρωση ενζύμου είναι παρούσα στο σύμπλοκο ενζύμου-υποστρώματος.

Αν $[E]_0$ είναι γνωστό, τότε η τιμή της k_2 μπορεί να προσδιοριστεί από την τιμή της V_{max} . Η k_2 είναι μια πρώτης τάξης σταθερά ταχύτητας. Ονομάζεται αριθμός επανάληψης του καταλυτικού κύκλου (επίσης αναφέρεται επίσης ως k_{cat} , η καταλυτική σταθερά). Ο αριθμός επανάληψης του καταλυτικού κύκλου ενός ενζύμου είναι ο αριθμός των μορίων υποστρώματος (ή moles υποστρώματος) τα οποία μετατρέπονται σε προϊόν ανά μονάδα χρόνου, όταν το ένζυμο είναι πλήρως κορεσμένο με το υπόστρωμα. Για τα περισσότερα ένζυμα, ο αριθμός καταλυτικών κύκλων κυμαίνεται μεταξύ 1 και 10^6 s^{-1} κάτω από φυσιολογικές συνθήκες.

Η ανθρακική ανυδράση, ένα ένζυμο που καταλύει την υδρόλυση του διοξειδίου του άνθρακα και την αφυδάτωση του καρβοξυλικού οξέος,



έχει $k_2 = 1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ στους $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Έτσι, ένα διάλυμα ενζύμου με $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ μπορεί να καταλύσει το σχηματισμό $1 \text{ M H}_2\text{CO}_3$ από το CO_2 (που παράγεται στον μεταβολισμό) και H_2O ανά δευτερόλεπτο, δηλαδή,

$$V_{\text{max}} = (1 \times 10^6 \text{ s}^{-1})(1 \times 10^{-6} \text{ M}) = 1 \text{ M s}^{-1}$$

Χωρίς το ένζυμο σταθερά ταχύτητας ψευδο-πρώτης τάξης είναι μόνο περίπου 0.03 s^{-1} .