

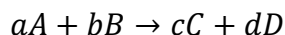
سینتیک واکنش های آنزیمی

عبارت است از وارد کردن پارامتر زمان در واکنش های شیمیایی.

منظور از پارامتر زمان: واکنش با چه سرعتی و مکانیسمی اتفاق می افتد و چه عواملی روی آنها دخیل هستند.

تعریف سرعت واکنش های شیمیایی

عبارت است از آهنگ (تغییر نسبت به زمان) از بین رفتن مواد اولیه یا تولید محصول در یک واکنش شیمیایی.



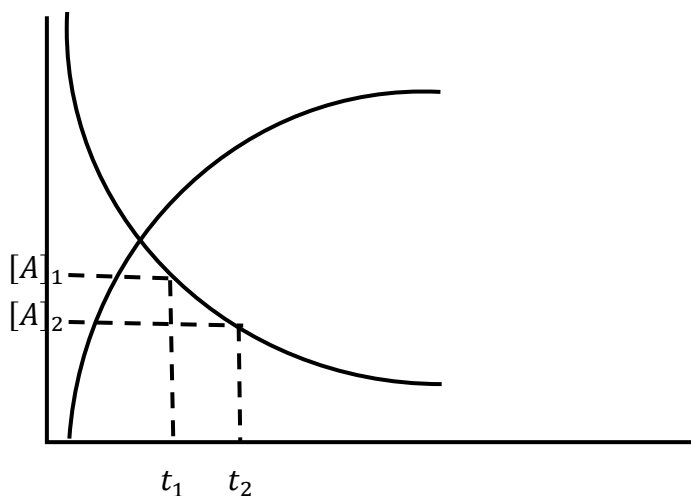
$$\left. \begin{aligned} R_A &= -\frac{[A]_2 - [A]_1}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \\ R_C &= \frac{[C]_2 - [C]_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta[C]}{\Delta t} \end{aligned} \right\} \text{سرعت متوسط}$$

$$R = \frac{R_A}{a} = \frac{R_B}{b} = \frac{R_C}{c} = \frac{R_D}{d}$$

$\frac{\text{غلظت}}{\text{زمان}} \rightarrow$ واحد سرعت واکنش شیمیایی

$$\left. \begin{aligned} R_A &= \frac{\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \Delta[A]}{\Delta t} = \frac{d[A]}{dt} \\ R &= -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} \end{aligned} \right\} \text{سرعت لحظه ای}$$

R_0 = به محض مخلوط کردن A و B = سرعت لحظه صفر



عوامل موثر روی سرعت واکنش های شیمیایی

- 1- ماهیت واکنش
- 2- غلظت واکنش دهنده ها
- 3- دما
- 4- حضور یا عدم حضور کاتالیزور یا آنزیم
- 5- مقدار PH
- 6- اندازه ذرات واکنش دهنده

اثر غلظت روی سرعت واکنش های شیمیایی

کارهای تجربی نشان داده است غلظت واکنش دهنده ها روی سرعت واکنش با توان های خاصی اثرگذار هستند اما غلظت محصولات عموماً روی سرعت تاثیری ندارند.

$$R = K[A]^{\alpha}[B]^{\beta} \quad \text{: عبارت یا قانون سرعت واکنش}$$

k: ثابت سرعت واکنش

$\alpha + \beta$: درجه مرتبه واکنش

نکته: در صورت تغییر شرایط واکنش، β و α هم تغییر می کنند.

انواع واکنش شیمیایی از نظر مسیر انجام واکنش

- 1- واکنش های بنیادی یا تک مرحله ای ← در یک مرحله و یک برخورد منجر به محصول می شود.
- 2- واکنش های کلی یا چند مرحله ای ← در چند مرحله و چند برخورد منجر به محصول می شود.

نکته: اگر واکنش بنیادی باشد ضرایب استوکیومتری همان β و α هستند.

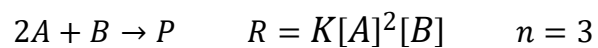
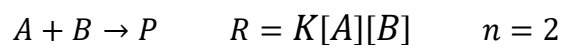
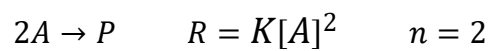
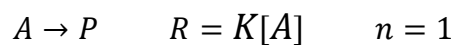
نکته: n و β و α هر عدد حقیقی می توانند باشند.

نکته: برای یک واکنش شیمیایی عبارت سرعت را می توان به صورت $R = K[A]^n$ نوشت.

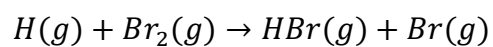
$$k \rightarrow \frac{\text{غلظت}}{\text{زمان}} \rightarrow \left(\text{غلظت} \right)^{1-n} \rightarrow \left(\text{غلظت} \right)^{-n} \rightarrow \left(\text{زمان} \right)^{-1}$$

تمرین:

برای واکنش های بنیادی زیر قانون سرعت را بنویسید و مرتبه واکنش را مشخص کنید.

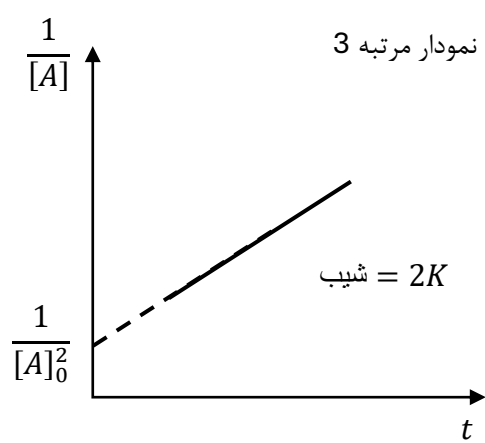
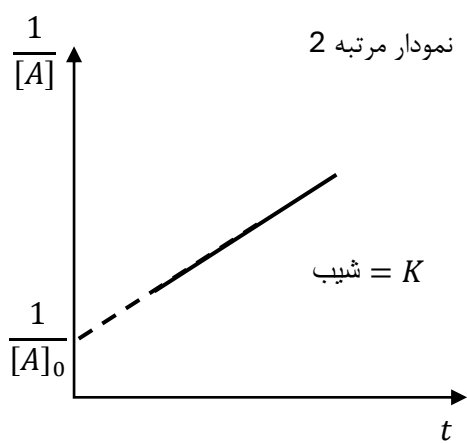
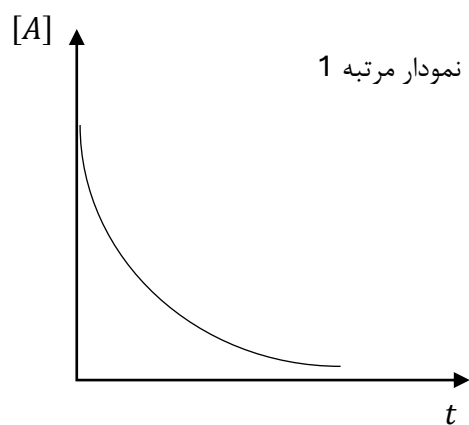
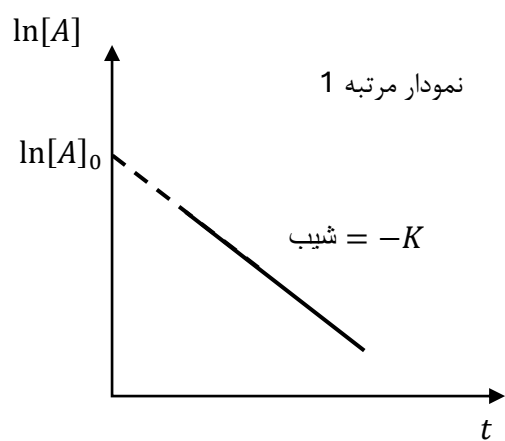
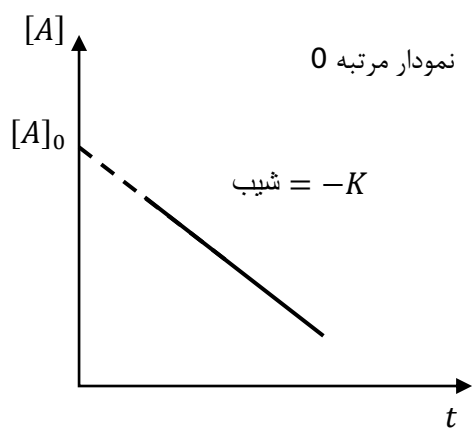


برای واکنش بنیادی زیر قانون سرعت را بنویسید.



معادلات غلظت زمان

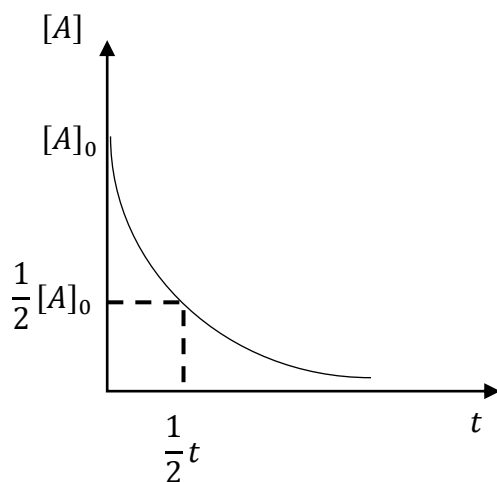
n	معادله غلظت - زمان	نمودار	نیمه عمر	واحد K
0	$[A] = -KT[A]_0$	در صفحه بعد	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{[A]_0}{2K}$	$M s^{-1}$
1	$\ln[A] = -KT + \ln[A]_0$ $\ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) = -KT$ $[A] = [A]_0 e^{-Kt}$	در صفحه بعد	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{K}$	s^{-1}
2	$\frac{1}{[A]} = KT + \frac{1}{[A]_0}$	در صفحه بعد	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{K[A]_0}$	$M^{-1} s^{-1}$
3	$\frac{1}{[A]^2} = 2KT + \frac{1}{[A]_0^2}$	در صفحه بعد	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2K[A]_0^2}$	$M^{-2} s^{-1}$



زمان نیمه عمر

مدت زمانی که طول می کشد تا غلظت واکنش دهنده ها به نصف برسد.

نکته: متلاشی شدن هسته رادیوایزوتوپ ها مرتبه اول هستند.



نکته: می توانیم از روی واحد K (ستون آخر جدول) n را پیدا کنیم.

نکته: مدت زمانی که طول می کشد تا غلظت واکنش دهنده ها به مقدار $\frac{1}{e}$ مقدار اولیه برسد را با τ نشان می دهیم.

مثال:

مقدار τ را برای واکنش های مرتبه اول محاسبه کنید.

$$\tau = \ln \left(\frac{[A]}{[A]_0} \right) = -KT$$

$$\tau = \ln \left(\frac{\frac{1}{e}[A]_0}{[A]_0} \right) = -KT$$

$$\tau = \frac{1}{K}$$

مثال:

برای واکنش $A \rightarrow P$ در شرایط معین ثابت سرعت برابر 0.2 بر ثانیه می باشد. حساب کنید بعد چه مدت زمان 90٪ واکنش دهنده ها از بین می رود اگر غلظت واکنش دهنده را 0.5 مولار فرض کنیم سرعت واکنش را در این غلظت حساب کنید. زمان نیمه عمر واکنش را بدست آورده و محاسبه کنید اگر غلظت به 1 مولار افزایش یابد زمان نیمه عمر چقدر خواهد شد.



$$K = 0.2 \text{ s}^{-1}$$

$$[A] = 0.1[A]_0 \Rightarrow t = ?$$

$$[A]_0 = 0.5 \text{ M} \Rightarrow R_0 = ?$$

$$t_{\frac{1}{2}} = ?$$

$$[A]_0 = 1 \text{ M} \Rightarrow t_{\frac{1}{2}} = ?$$

$$n = 1 \text{ طبق جدول}$$

$$\ln \left(\frac{[A]}{[A]_0} \right) = -Kt$$

$$\ln \left(\frac{0.1[A]_0}{[A]_0} \right) = -0.2 \times t$$

$$\ln 10 = 0.2 \times t$$

$$t = \frac{2.3}{0.2} = 11.5 \text{ s}$$

$$R_0 = K[A]_0 = 0.2 \text{ s}^{-1} \times 0.5 \text{ M} = 0.1 \text{ M/s}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{K} = \frac{0.693}{0.2} = 3.46 \text{ s}$$

مثال:

زمان نیمه عمر کربن 14 برابر 5730 سال است. اگر در یک نمونه چوب قدیمی میزان کربن 14 موجود 30٪ کربن 14 موجود در درختان سبز باشد قدمت این نمونه چوب را تخمین بزنید.

$$t_{\frac{1}{2}} = 5730 \text{ year}$$

$$[C14] = 0.3[C14]_0$$

$$t = ?$$

$$n = 1 \rightarrow t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{K} \rightarrow K = \frac{0.693}{5730} = 1.2 \times 10^{-4} \text{ year}^{-1}$$

$$\ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) = -KT \rightarrow \ln\left(\frac{[C14]}{[C14]_0}\right) = -Kt \rightarrow \ln\left(\frac{0.3[C14]_0}{[C14]_0}\right) = -(1.2 \times 10^{-4}) \times t$$

$$t = \frac{1.20}{1.2 \times 10^{-4}} = 10^4 \text{ or } 10000 \text{ year}$$

مثال:

رادیو داروی ید 131 دارای نیمه عمر 8.02 روز است که برای درمان سرطان تیروئید به کار می رود.

اگر به یک شخص بیمار این رادیو دارو با دوز $5 \mu g$ تزریق شود چه مدت زمان طول می کشد تا

به مقدار 99٪ از بدن بیمار دفع شود؟ مقدار باقی مانده را در این مدت حساب کنید.

$$t_{\frac{1}{2}} = 8.02 \text{ days}$$

$$[I131] = 0.01[I131]_0$$

$$t = ?$$

$$[I131]_0 = 5 \mu g \rightarrow [I131] = [I131]_0 \times e^{-Kt}$$

$$n = 1 \rightarrow t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{K} \rightarrow K = \frac{0.693}{8.02} = 8.64 \times 10^{-2} \text{ days}^{-1}$$

$$\ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) = -KT \rightarrow \ln\left(\frac{[I131]}{[I131]_0}\right) = -Kt \rightarrow \ln\left(\frac{0.01[I131]_0}{[I131]_0}\right) = -(8.64 \times 10^{-2}) \times t$$

$$t = \frac{4.60}{8.64 \times 10^{-2}} = 5.34 \text{ days}$$

سرعت واکنش را در لحظه شروع و زمانی که 99٪ واکنش دهنده از بین می رود حساب کنید.

$$R = K[I131]$$

$$R_0 = (8.64 \times 10^{-2}) \times 5 \mu g = 0.432$$

$$R = (8.64 \times 10^{-2}) \times 0.05 \mu g = 0.00432$$

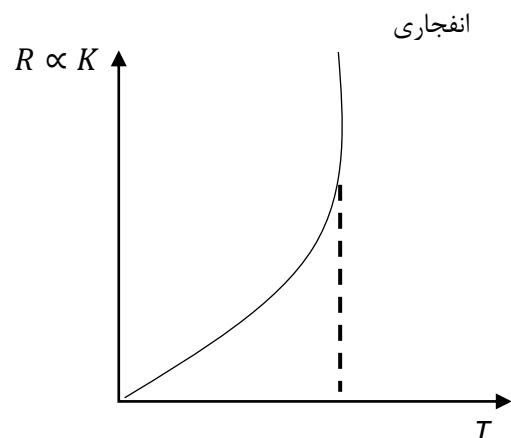
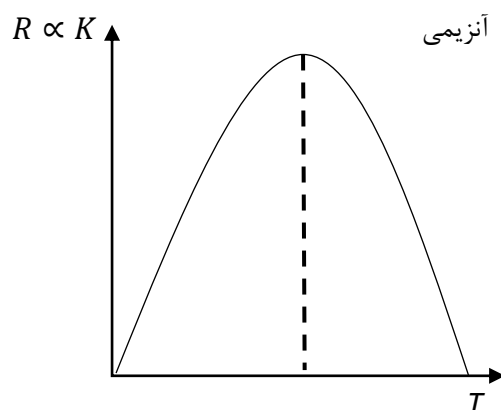
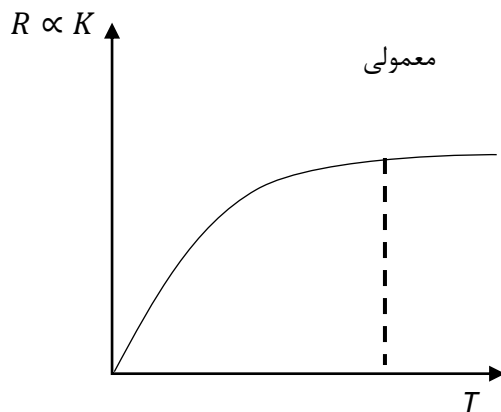
حساب کنید در این مثال پس از 10 روز غلظت ید 131 در بدن بیمار چقدر می شود؟

$$[I131] = [I131]_0 \times e^{-Kt}$$

$$[I131] = 5 \mu g \times e^{-(8.64 \times 10^{-2}) \times 10} = 2.11 \mu g$$

اثر دما روی سرعت واکنش های شیمیایی

با افزایش دما عموماً سرعت واکنش های شیمیایی بیشتر می شود. از طرفی اگر همه شرایط غیر از دما در یک واکنش ثابت باشد از آنجا که طبق قانون سرعت R متناسب با k می باشد اثر دما روی ثابت سرعت معادل اثر دما روی سرعت واکنش است. به عبارتی تغییر دما منجر به تغییر ثابت سرعت در نتیجه تغییر خود سرعت می شود.



معادله آرنیوس

$$k = Ae^{-\frac{Ea}{RT}}$$

k : ثابت سرعت

A : ضریب پیش نمای آرنیوس

e : عدد نپر

Ea : انرژی فعالسازی

R : ثابت جهانی گاز

T : دما

$Ae^{-\frac{Ea}{RT}}$: نما

شکل خطی معادله آرنیوس

$$k = Ae^{-\frac{Ea}{RT}}$$

$$\ln k = \ln e^{-\frac{Ea}{RT}} \ln A$$

$$\ln k = -\frac{Ea}{RT} \left(\frac{1}{T} \right) \ln A$$

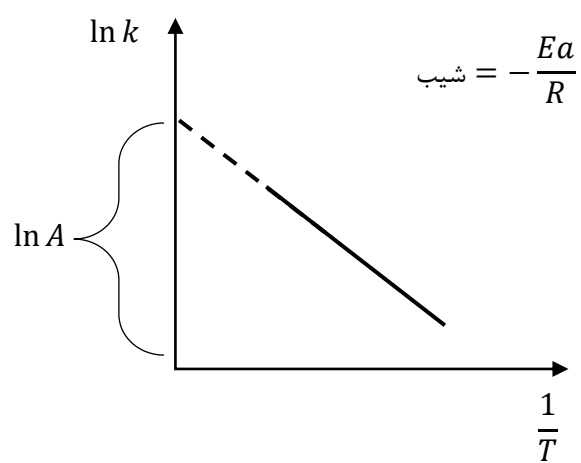
$$\log k = \frac{Ea}{2.3R} \left(\frac{1}{T} \right) + \log A$$

یکسان هستند

حالت مقایسه ای

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

$$\log \frac{k_2}{k_1} = -\frac{Ea}{2.3R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$



مثال:

شیر پاستوریزه در دمای محیط نسبت به دمای یخچال 40 بار سریع تر فاسد می شود.

انرژی اکتیواسیون فرایند فاسد شدن شیر را تخمین بزنید.

$$T_1 = 277 \text{ K}$$

$$T_2 = 298 \text{ K}$$

$$k_2 = 40k_1$$

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

$$\ln \frac{40k_1}{k_1} = -\frac{Ea}{8.314} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{277} \right)$$

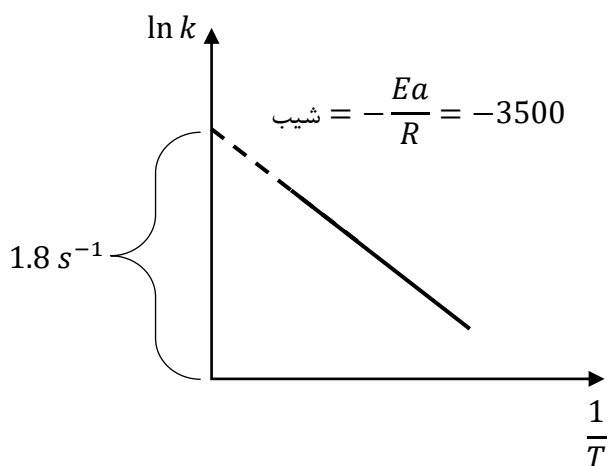
$$Ea = 120 \text{ KJ}$$

مثال:

با بررسی تغییرات ثابت سرعت یک واکنش در دماهای مختلف از رسم نمودار $\ln k$ بر حسب معکوس دمای کلونین خط راستی

با شیب -3500 K و عرض از مبدا 1.8 بر ثانیه بدست آمده است. پارامترهای آرنیوس را در محدوده دمایی بین 20 تا

60 درجه سانتی گراد بدست آورید.



$$\ln k = -\frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \ln A$$

$$-\frac{Ea}{8.314} = -3500$$

$$Ea = 29099$$

$$\ln A = 1.8$$

$$A = e^{1.8} = 6.04$$

مثال:

برای واکنش مثال قبل معادله آرنیوس را نوشته و سرعت واکنش را در دمای 50°C حساب کنید.

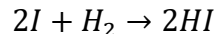
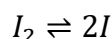
$$K = 6.04(s^{-1}) e^{\frac{29099}{8.314 \times 327}}$$

مکانیسم های واکنش های شیمیایی

اکثر واکنش های شیمیایی در چند مرحله انجام می شود. بررسی این مراحل و نوشتن مسیر انجام واکنش در قالب چند واکنش بنیادی مسیر واکنش یا مکانیسم واکنش گفته می شود. مکانیسم نوشته شده برای یک واکنش بایستی با نتایج تجربی سازگاری داشته باشد. عبارت سرعت تئوری را با عبارت سرعت تجربی مقایسه می کنیم. اگر با یکدیگر سازگار بودند می توان گفت مکانیسم نوشته شده به احتمال زیاد درست است. در غیر این صورت مکانیسم را به نحوی تغییر می دهیم که این دو عبارت همخوانی داشته باشند.

مثال:

برای واکنش $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ مکانیسم زیر داده شده:



حد واسط را پیدا می کنیم : حد واسط نه در بین واکنش دهنده ها و نه در بین فراورده هاست. ($2I$)

تعیین کننده کل واکنش کند ترین مرحله واکنش است. اگر کند ترین مرحله را به ما ندادند،

مرحله ای که منجر به محصول می شود کند ترین مرحله واکنش است. ($2I + H_2 \rightarrow 2HI$)

سرعت واکنش برابر سرعت مرحله 2 است. ($R = R_2$)

$$R = K_2[I]^2[H_2]$$

ید حد واسط است که معادل آن را از دو طریق تقریب تعادل سریع یا پایا پیدا می شود.

شرط حالت پایا:

غلظت حد واسط ید ثابت است یعنی سرعت تولید حد واسط برابر سرعت مصرف حد واسط است.

$$R_1 = R_{-1} + R_2$$

$$K_1[I_2] = K_{-1}[I]^2 + K_2[I]^2[H_2]$$

$$K_1[I_2] = [I]^2(K_{-1} + K_2[H_2])$$

$$[I]^2 = \frac{K_1[I_2]}{K_{-1} + K_2[H_2]}$$

$$R = \frac{K_1 K_2 [I][H_2]}{K_{-1} + K_2[H_2]}$$

حالت تعادل سریع:

یکی از مراحل تعادلی و سریع باشد.

$$R_1 = R_{-1}$$

$$K_1[I_2] = K_{-1}[I]^2$$

$$[I]^2 = \frac{K_1[I_2]}{K_{-1}}$$

$$R_{\text{تنوری}} = K[I_2][H_2]$$