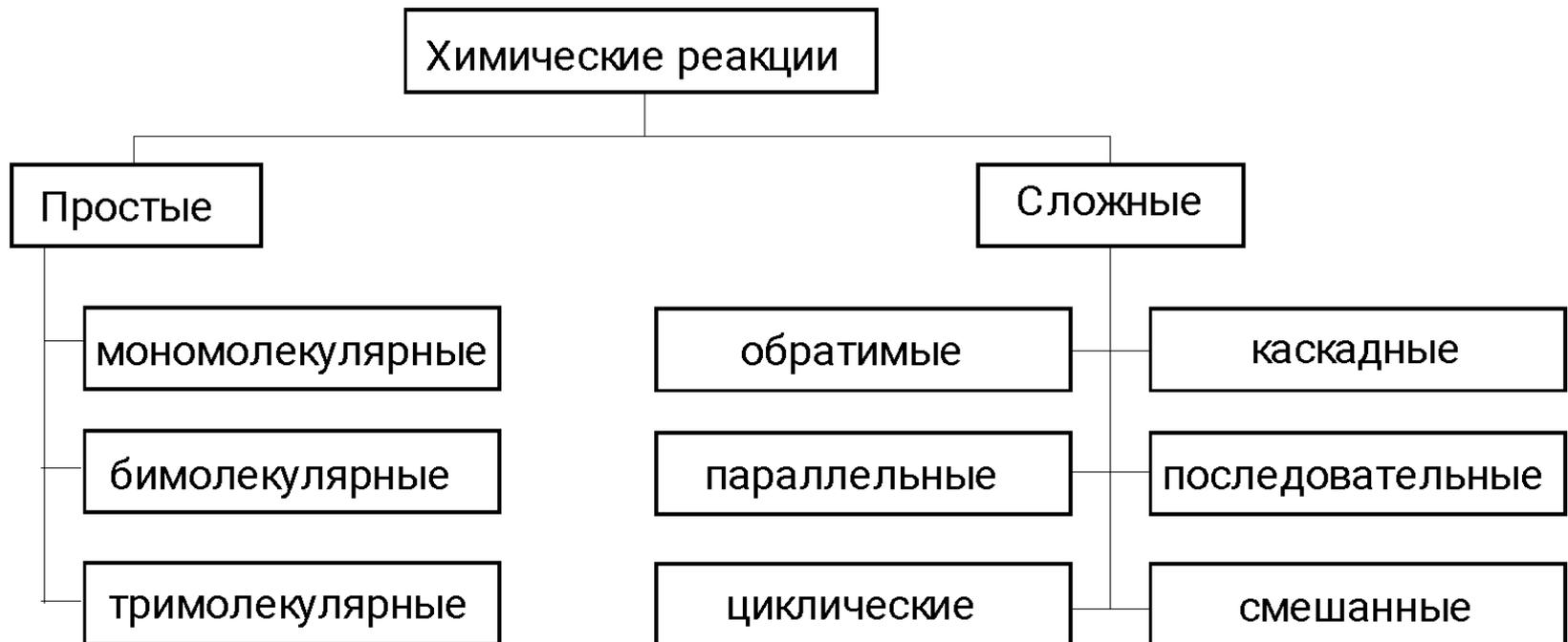


Химическая кинетика

*Исследование количественных закономерностей развития биологических процессов во времени на **молекулярном** уровне*

Химическая кинетика - основа биокинетики



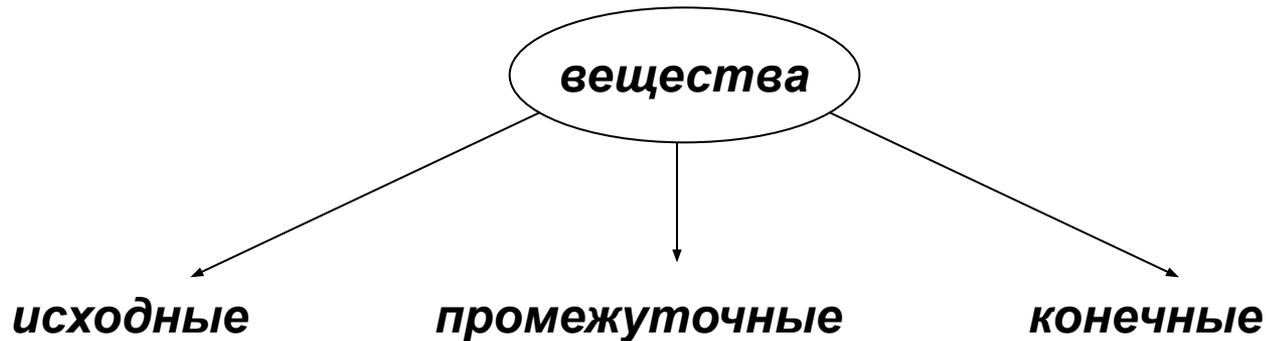
Основы химической кинетики

- наука о скоростях и механизмах химических превращений

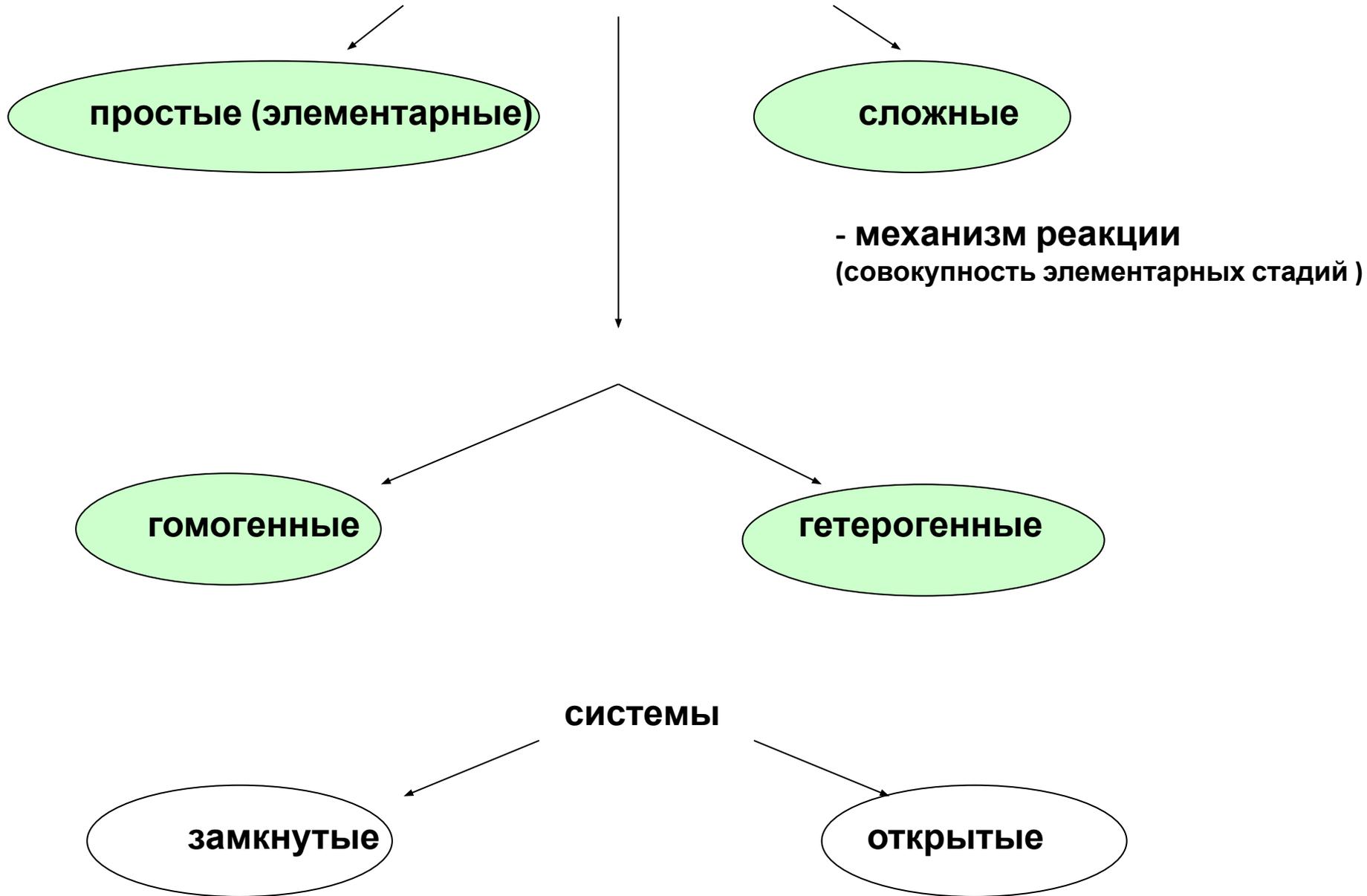
стехиометрическим уравнение:



стехиометрические коэффициенты



Химические процессы



Скорость химической реакции

$$w = -\frac{1}{\nu_i} \frac{1}{V} \frac{dN_{A_i}}{dt} = \frac{1}{\nu'_j} \frac{1}{V} \frac{dN_{B_j}}{dt}$$

$$V = const \quad \Rightarrow \quad w = -\frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt} = \frac{1}{\nu'_j} \frac{d[B_j]}{dt}$$

Элементарная реакция: w = число элементарных актов реакции
в единице объема в единицу времени.

Закон действующих масс

$$w = k(T) [A_1]^{v_1} [A_2]^{v_2} \dots [A_n]^{v_n}$$

порядок реакции по n -му реагенту

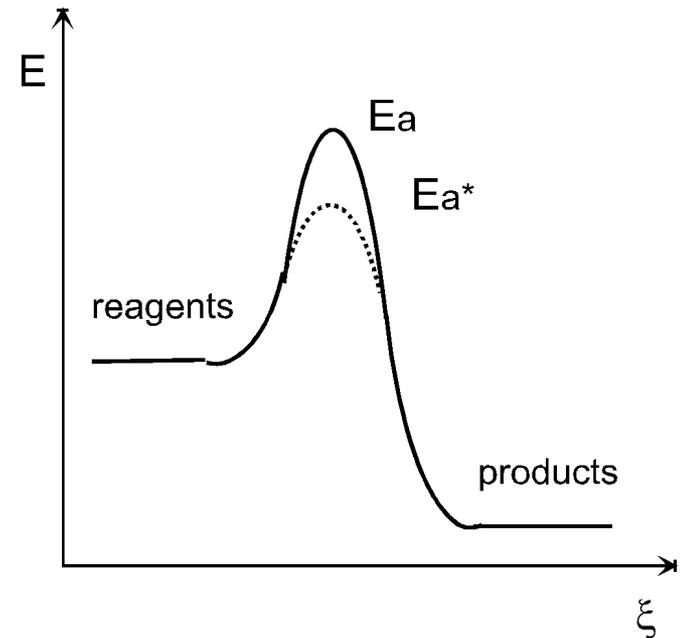
константа скорости

энергия активации

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

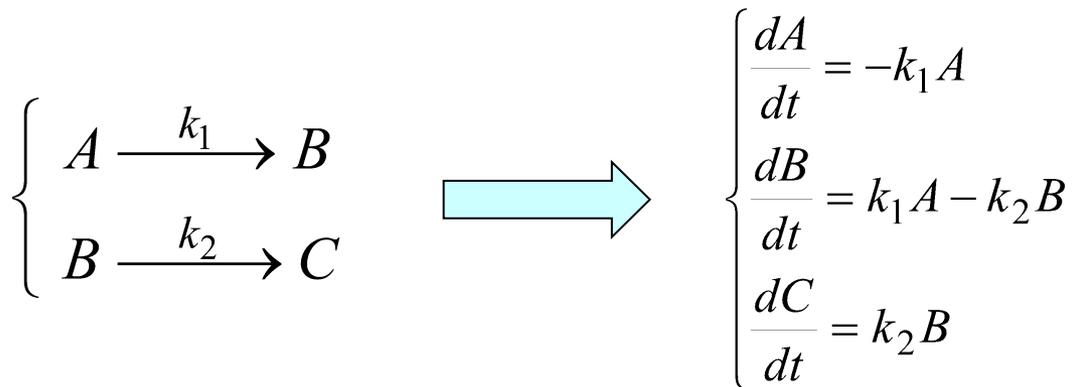
(Аррениус, 1889)

предэкспонент

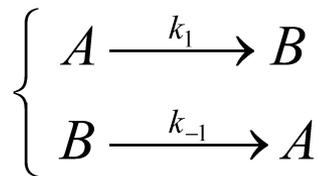


Аррениусовские координаты: $\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}$

принцип независимости элементарных стадий:



обратимые реакции



равновесие:

$$0 = \frac{dA}{dt} = -k_1 A + k_{-1} B$$

константа равновесия

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

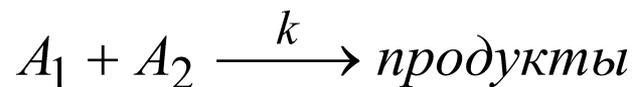
Реакция первого порядка



$$w = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

Реакция второго порядка

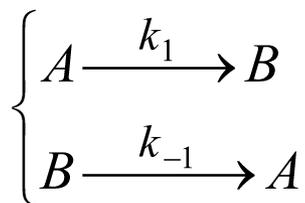


$$w = -\frac{d[A_1]}{dt} = k[A_1][A_2]$$

$$x = [A_i]_0 - [A_i]$$

$$\ln \frac{[A_1]_0 ([A_2]_0 - x)}{[A_2]_0 ([A_1]_0 - x)} = k ([A_2]_0 - [A_1]_0) t$$

Обратимые реакции

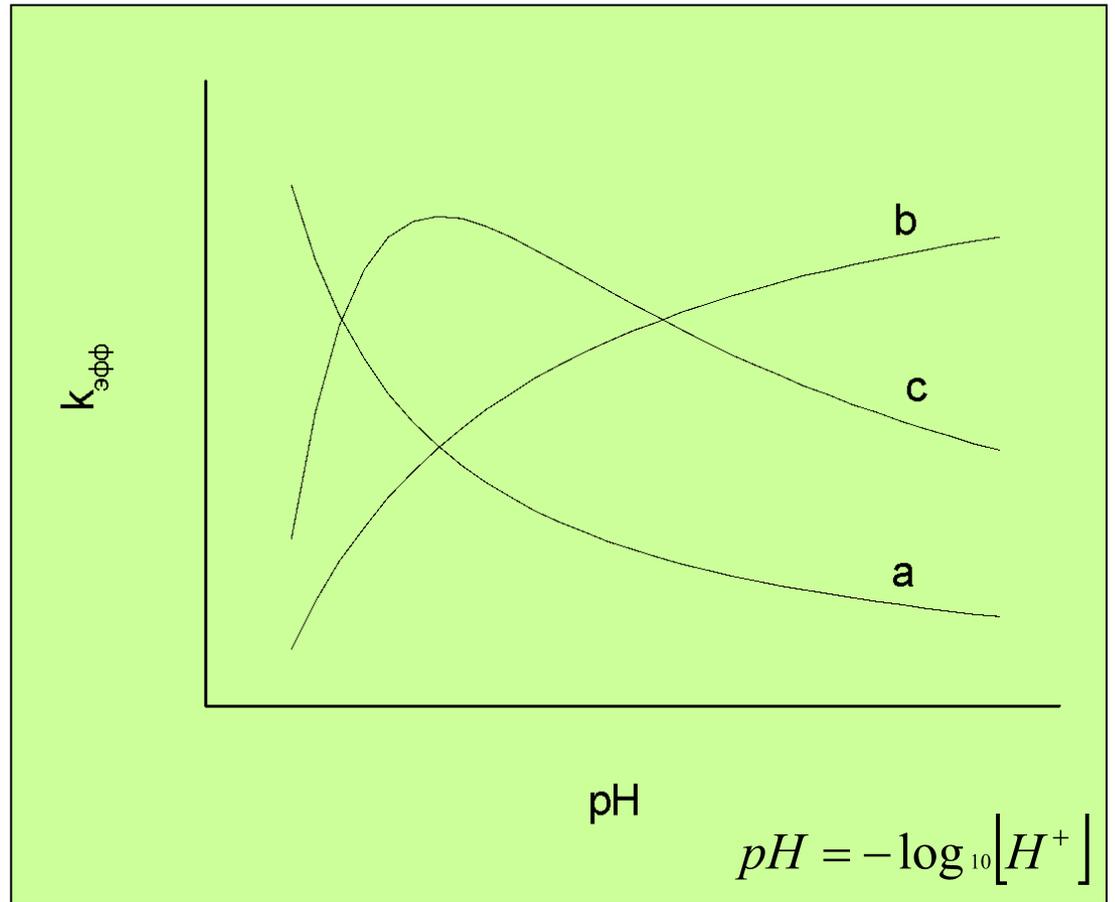
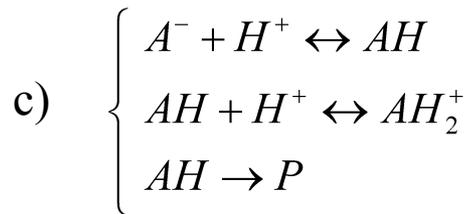
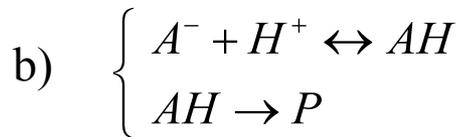
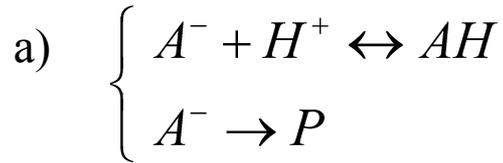


$$[A] = \frac{[A]_0 + [B]_0}{1 + K} + \frac{(K[A]_0 - [B]_0)}{1 + K} e^{-(k_1 + k_{-1})t}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_2[B] \\ \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \end{array} \right.$$

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad \text{константа равновесия}$$

Влияние рН на скорость химической реакции



$$W = k_{\text{эфф}} A_0$$

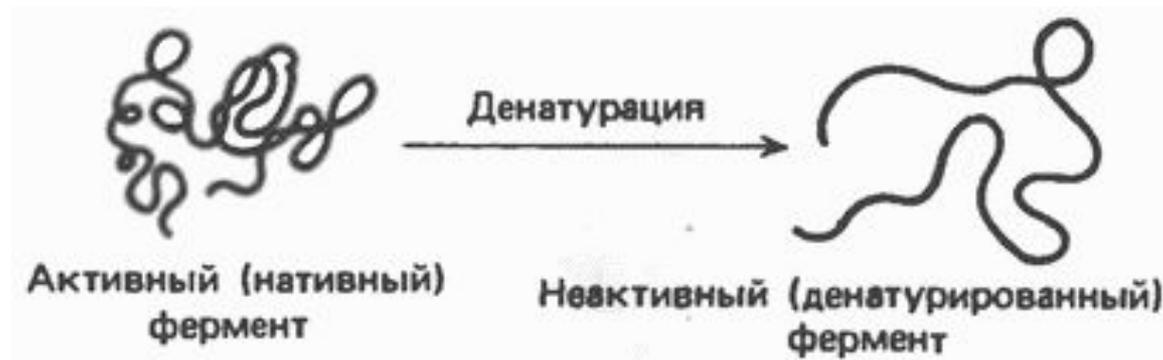
Влияние T на скорость химической реакции

$$k = A(T)e^{-\frac{E}{RT}} \quad \text{- закон Аррениуса}$$

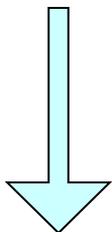
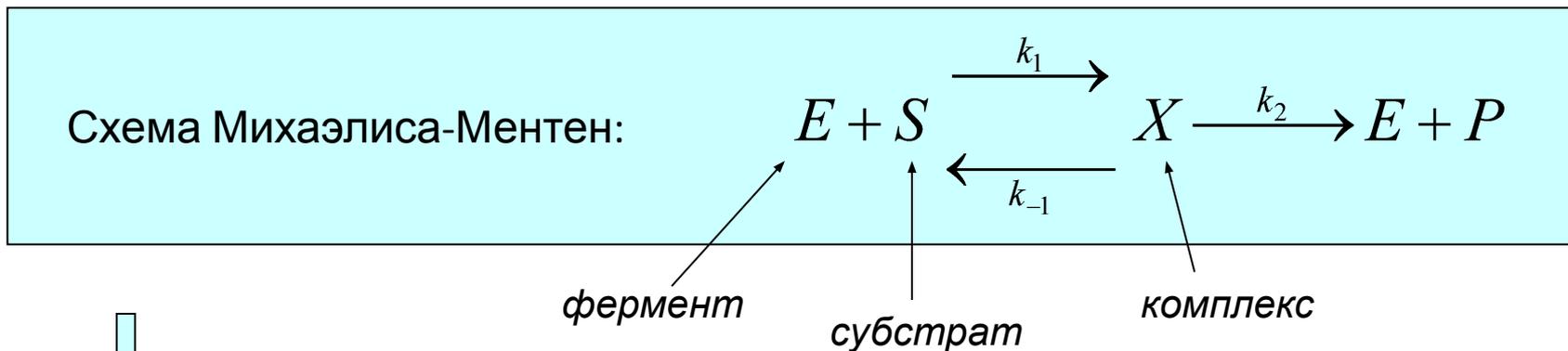
$A(T)$ - слабая функция от T для химических реакций

$A(T)$ - резкая функция от T для биохимических реакций

Причина – конформация белков значительно зависит от T



Ферментативный катализ



$$\frac{dX}{dt} = k_1 E S - (k_{-1} + k_2) X$$

$$S = const$$

$$W_0 = \frac{dP}{dt} = k_2 X$$

$$E_0 = E + X$$

Ферментативный катализ

$$P(t) = \frac{k_2 E_0 S}{K_m + S} t + \frac{k_2 E_0 S}{(K_m + S_0)(k_1 S + k_{-1} + k_2)} (\exp[-k_1(S + K_m)t] - 1)$$

стационарная скорость

$$W = \frac{W_m S}{K_m + S}$$

$$K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

константа Михаэлиса

$$W_m = W_{\max} = k_2 E_0$$

максимальная скорость

Некоторые кинетические схемы, приводящие к уравнению Михаэлиса

Схема	W_m	K_m
$\begin{cases} E + S_1 \xrightarrow{k_1} X \\ X + S_2 \xrightarrow{k_2} E + P \end{cases}$	$k_1 S_1 E_0$	$\frac{k_1 S_1}{k_2}$
$E + S \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} X_1 \xrightarrow{k_2} X_2 \xrightarrow{k_3} E + P$	$\frac{k_2 k_3}{k_2 + k_3} E_0$	$\frac{k_{-1} k_3}{k_1 k_2 + k_1 k_3}$
$E + S \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} X_1 \xrightarrow{k_2} \dots X_n \xrightarrow{k_{n+1}} E + P$	$\frac{E_0}{\sum_{i=2}^{n+1} \frac{1}{k_i}}$	$\frac{k_{-1}}{k_1 k_2 \sum_{i=2}^{n+1} \frac{1}{k_i}}$