

Брзини на хемиски реакции

22

Ова поглавје е прво од оние во кои се изучуваат брзините на хемиските реакции. Поглавјето започнува со дискусија на дефиницијата за брзината на реакцијата и ги сумира техниките за нејзино мерење. Резултатите од тие мерења покажуваат дека брзината на хемиската реакција зависи од концентрацијата на реактантите (и продуктите) на карактеристични начини коишто може да се изразат преку диференцијални равенки, познати како временски закони. Решенијата на овие равенки се користат за да се предвидат концентрациите на учесниците во реакцијата во било кој момент од почетокот на реакцијата. Временскиот закон дава и увид во множеството елементарни степени преку кои се одвива реакцијата. Основната задача во врска со ова е создавањето временски закон од предложен механизам на хемиската реакција и неговата споредба со експериментот. Едноставните елементарни степени имаат и едноставни временски закони и овие временски закони може да се комбинираат со користење на определени апроксимации. Апроксимациите го вклучуваат концептот за лимитационен степен на реакцијата, за стационарна состојба на реакционите интермедијари и за постоење на предрамнотежа.

Ова поглавје претставува вовед во принципите на **хемиската кинетика**, т.е. проучувањето на брзината на хемиските реакции, преку прикажување на начините на кои може да бидат измерени и интерпретирани брзините на хемиските реакции. Во преостанатите поглавја од овој дел на текстот материјалот натаму се разработува во повеќе подробности и резултатите се применуваат врз покомплицирани или поспецијализирани случаи. Брзината на дадена хемиска реакција може да зависи од параметри што можеме да ги контролираме какви што се притисокот, температурата и присуството на катализатор и може да бидеме во состојба да ја оптимизираме брзината на реакцијата преку соодветен избор на условите. Проучувањето на брзината на реакциите води и кон разбирање на механизмот на реакциите, односно нивната анализа во последователни елементарни степени.

Емпириска хемиска кинетика

Првиот чекор во анализата на кинетиката на реакциите е да се најде стехиометријата на реакцијата и да се идентифицираат евентуалните странични хемиски реакции. Основните податоци во хемиската кинетика се концентрациите на реактантите и на продуктите во различни моменти од почетокот на реакцијата. Брзината на најголемиот број хемиски реакции е температурно зависна, поради што, во обичните експерименти, температурата на реакционата смеса треба да се одржува неизменета во текот на реакцијата. Ова поставува строги барања при дизајнирањето на експериментот. Реакциите во гасна фаза, на пример, честопати се изведуваат во сад кој е во контакт со голем метален блок. Реакциите што се одвиваат во течна фаза, вклучително проточните реакции, мора да бидат изведувани во ефикасен термостат. Посебен напор треба да се вложи при испитувањето на реакции на ниски температури, каков што е случајот со реакции што се присутни во меѓузвездените облаци. Од тие причини, суперсоничната експанзија на гас може да се користи за да се достигнат температури и до 10 K.

Емпириска хемиска кинетика

- 22.1 Експериментални техники
- 22.2 Брзини на реакциите
- 22.3 Интегрирани временски закони
- 22.4 Реакции што се приближуваат до рамнотежа
- 22.5 Зависност на брзината на реакцијата од температурата

Определување на временските закони

- 22.6 Елементарни реакции
- 22.7 Последователни (консекутивни) елементарни реакции
- 122.1 Влијание врз биохемијата: кинетика на трансформациите хеликс–намотка кај полипептидите
- 22.8 Унимолекулски реакции

Листа на основните идеи

Прочитај дополнително

Дополнителна информација 22.1 : RRK модел на унимолекулските реакции

Прашања за дискусија

Задачи

Проблеми

При работа со течна или цврста фаза, многу ниски температури се обезбедуваат преку протекување на ладна течност или гас околу реакциониот сад. Алтернатива е целиот реакционен сад да биде потопен во термички изолиран сад наполнет со криогена течност каква што е течен хелиум (за работа на температура околу 4 K) или течен азот (за работа на температура околу 77 K). Понекогаш се користат и неизотермни услови. На пример, рокот на употреба на некој скап лек може да се испитува при зголемување на температурата кај единичен примерок.

22.1 Експериментални техники

Методот кој се користи за да се следи концентрацијата, зависи од учесниците во реакцијата и од брзината со која се изменува нивната концентрација. Многу реакции достигнуваат состојба на рамнотежа по временски период од неколку минути или часови и во ваков случај може да се применат повеќе техники за следење на промените на концентрацијата.

(а) Следење на текот на реакцијата

Реакцијата во којашто барем една компонента е во гасна состојба, може да доведе до вкупна промена на притисокот кај систем со константен волумен, така што нејзиното одвивање може да се следи со следење на промените на притисокот со текот на времето.

Пример 22.1 Следење на промените во притисокот

Предвиди како ќе се менува вкупниот притисок при следната реакција на разложување во гасна фаза $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ во сад со константен волумен.

Метод Вкупниот притисок (при константни волумен и температура, претпоставувајќи дека гасовите се однесуваат како идеални) е пропорционален со бројот на молекули во гасната фаза. Поради тоа што секој мол од N_2O_5 доведува до $\frac{5}{2}$ мола од молекули на гас, може да очекуваме притисокот да се зголеми $\frac{5}{2}$ пати од неговата првобитна вредност. Како потврда на ваквиот заклучок, изрази го текот на реакцијата преку уделот α на молекули од N_2O_5 кои изреагирале.

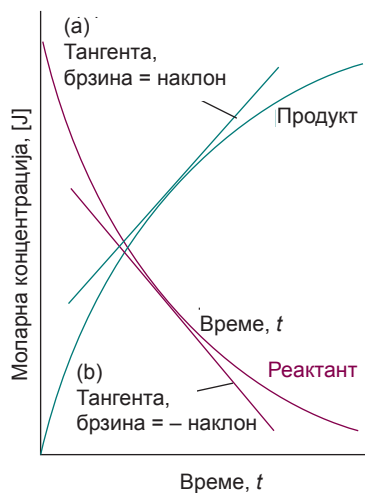
Одговор Нека почетниот притисок е p_0 , а почетното количество на N_2O_5 молекули, n . Кога молекулите со удел α ќе се разложат, количествата на компонентите во реакционата смеса се следниве:

	N_2O_5	NO_2	O_2	Вкупно
Количество:	$n(1 - \alpha)$	$2\alpha n$	$\frac{1}{2}\alpha n$	$n(1 + \frac{3}{2}\alpha)$

Кога $\alpha = 0$ притисокот е p_0 така што во секој момент вкупниот притисок е $p = (1 + \frac{3}{2}\alpha)p_0$

Кога реакцијата е завршена, вкупниот притисок е повишен за $\frac{5}{2}$ пати од почетната вредност.

Тест за самопроверка 22.1 Повтори ја пресметката за $2\text{NOBr}(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g})$ [$p = (1 + \frac{1}{2}\alpha)p_0$]



Слика 22.3 Дефиниција за (моментната) брзина на реакција како наклон на тангентата на кривата за зависноста на концентрацијата од времето. За негативни наклони, се менува предзнакот кога се зборува за брзината, така што сите брзини на реакција се позитивни.

22.2 Брзини на хемиските реакции

Брзината на реакција зависи од составот и температурата на реакционата смеса. Следните неколку поглавја се осврнуваат на овие зависности во повеќе подробности.

(а) Дефинирање на брзината

Да разгледаме реакција од типот $A + 2B \rightarrow 3C + D$ кај која во некој момент, моларната концентрација на учесникот во реакцијата J е [J], а волуменот на системот е константен. Моментната **брзина на трошење** на еден од реактантите во определен момент на време е $-d[R]/dt$, каде што R е A или B. Ваквата брзина е позитивна величина (Сл. 22.3). **Брзината на образување** на еден од продуктите на реакцијата (C или D, ќе ги означиме со P) е $d[P]/dt$ (забележи ја разликата во предзнакот). Ваквата брзина е исто така позитивна величина.

Од стехиометријата следува дека за реакцијата $A + 2B \rightarrow 3C + D$

$$\frac{d[D]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[C]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt}$$

така што постојат неколку брзини за една иста реакција. Непожелноста на ситуацијата на постоење на различни брзини што опишуваат иста реакција се избегнува со користење на досегот на реакцијата ξ (кси, величина воведена во Одделот 7.1):

$$\xi = \frac{n_J - n_{J,0}}{\nu_J} \quad (22.1)$$

каде ν_J е стехиометрискиот коефициент на учесникот во реакцијата J и со дефинирање на единствена **брзина на реакцијата** ν , како брзина на изменување на досегот на реакцијата:

$$\nu = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad [22.2]$$

Следува дека

$$\nu = \frac{1}{\nu_J} \times \frac{1}{V} \frac{dn_J}{dt} \quad (22.3a)$$

(запомни дека v_j е негативен број за реактанти и позитивен за продукти.) Кај хомогени реакции при константен волумен на реакциониот систем, волуменот може да се стави под знакот на диференцијалот и, користејќи ја релацијата $[J] = n_j/V$ може да се напише

$$v = \frac{1}{v_j} \frac{d[J]}{dt} \quad (22.3b)$$

Во случај на хетерогени реакции, наместо V се зема предвид константната плоштина A на површината која ја зафаќаат учесниците во реакцијата и се користи $\sigma_j = n_j/A$, така што

$$v = \frac{1}{v_j} \frac{d\sigma_j}{dt} \quad (22.3c)$$

Во секој случај, на ваков начин брзината на реакцијата е дефинирана на единствен начин за целата реакција (онака како што е запишана хемиската равенка). Со моларната концентрација во mol dm^{-3} и времето во секунди, брзината на хомогена хемиска реакција ќе има единици $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$ или некоја од сродните единици. За реакциите кои се одвиваат во гасна фаза, како оние што се случуваат во атмосферата, концентрациите честопати се изразуваат како молекули на кубен центиметар (молекули cm^{-3}), така што брзината сега ќе има единици молекули на кубен центиметар во секунда (молекули $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$). За хетерогените реакции, брзината се изразува во единици мол врз квадратен метар во секунда ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) или во сродни единици.

Илустрација 22.1 Брзини на образување и на трошење

Ако брзината на образување на NO во реакцијата прикажана преку равенката $2\text{NOBr(g)} \rightarrow 2\text{NO(g)} + \text{Br}_2\text{(g)}$ изнесува $0,16 \text{ mmol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$, а земајќи предвид дека $v_{\text{NO}} = +2$, велиме дека $v = 0,080 \text{ mmol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$. Бидејќи $v_{\text{NOBr}} = -2$, следува дека $d[\text{NOBr}]/dt = -0,16 \text{ mmol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$. Според тоа, брзината на трошење на NOBr е $0,16 \text{ mmol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$, или $9,6 \times 10^{16}$ молекули $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$.

Тест за самопроверка 22.2 Брзината на изменување на моларната концентрација на CH_3 радикалите во реакцијата претставена со хемиската равенка $2\text{CH}_3\text{(g)} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_3\text{(g)}$ при посебни услови изнесува $d[\text{CH}_3]/dt = -1,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$. Колку изнесува (а) брзината на реакцијата и (б) брзината на изменување на концентрацијата за образување на CH_3CH_3 ? [(а) $0,60 \text{ mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$, (б) $0,60 \text{ mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$]

(b) Временски закони и константи на брзината на хемиски реакции

Најдено е дека брзината на реакцијата честопати е пропорционална со концентрацијата на реактантите на некој степен. На пример, брзината на реакцијата може да е пропорционална со моларната концентрација на два реактанта, A и B, така што пишуваме

$$v = k[A][B] \quad (22.4)$$

каде степенот на секоја од концентрациите на реактантите е единица. Коефициентот k е наречен **константа на брзината на реакцијата**. Константата на брзина е независна од концентрациите, но зависи од температурата. Експериментално определената равенка од ваков тип се нарекува **временски закон**. Поформално, временски закон е равенка што ја опишува брзината на хемиската реакција како функција од концентрацијата на сите учесници присутни во вкупната хемиска реакција, во некој момент на време:

$$v = f([A], [B], \dots) \quad [22.5a]$$

Кај хомогени реакции во гасна фаза, честопати е попрактично временскиот закон да се изрази преку парцијални притисоци кои се во врска со моларните концентрации преку равенката $p_j = RT[J]$. Во ваков случај, пишуваме

$$v = f(p_A, p_B, \dots) \quad [22.5b]$$

Временскиот закон за дадена реакција се определува експериментално и, во општ случај, не може да биде најден од хемиската равенка. Реакцијата меѓу водород и бром, на пример, има мошне едноставна стехиометрија $H_2(g) + Br_2(g) \rightarrow 2HBr(g)$, но временскиот закон е комплициран:

$$v = \frac{k[H_2][Br_2]^{3/2}}{[Br_2] + k'[HBr]} \quad (22.6)$$

Во некои случаи временските закони ја следат стехиометријата на реакцијата, но тоа е или случајно или е резултат на некоја карактеристика од механизмот на реакцијата (види понатаму во текстот).

Практичната примена на временските закони е во тоа што доколку ги знаеме законот и константата на брзината на реакцијата, од составот на реакционата смеса може да ја предвидиме брзината на реакција. Уште повеќе, како што ќе видиме подоцна, познавајќи го временскиот закон, може да го определиме составот на смесата при некое друго, подоцнежное време. Меѓутоа, временскиот закон е патоказ кон механизмот на реакцијата, бидејќи секој предложен механизам мора да биде во согласност со набљудуваниот временски закон.

(с) Ред на реакцијата

Најдено е дека голем број на реакции имаат временски закони од видот

$$v = k[A]^a[B]^b \dots \quad (22.7)$$

Вредноста на степеновиот показател со кој е степенувана концентрацијата на учесникот во реакцијата (реактант или продукт) во временскиот закон од ваков тип, се нарекува **ред** на реакцијата во однос на тој учесник*. Реакција која има временски закон даден со рав. 22.4 е од **прв ред** во однос на А и од **прв ред** во однос на В. **Вкупниот ред** на реакција со временски закон како оној во рав. 22.7 е збир на одделните редови, $a + b + \dots$. Според тоа, временскиот закон во рав. 22.4 е од втор ред вкупно.

Редот на реакцијата не мора да биде цел број и вака е кај многу реакции во гасна фаза. На пример, реакцијата за која може да се запише временски закон од типот

$$v = k[A]^a[B]^b \dots \quad (22.8)$$

има ред од една половина во однос на А, ред еден во однос на В, а вкупниот ред е три половини. Некои реакции се покоруваат на временски закон од **нулти ред** и имаат брзина на реакцијата што не зависи од концентрацијата на реактантот (сè додека тој е присутен во смесата). Така, каталитичкото разложување на фосфин (PH_3) врз вжештен волфрам при висок притисок, има временски закон.

$$v = k[A]^{1/2}[B] \quad (22.9)$$

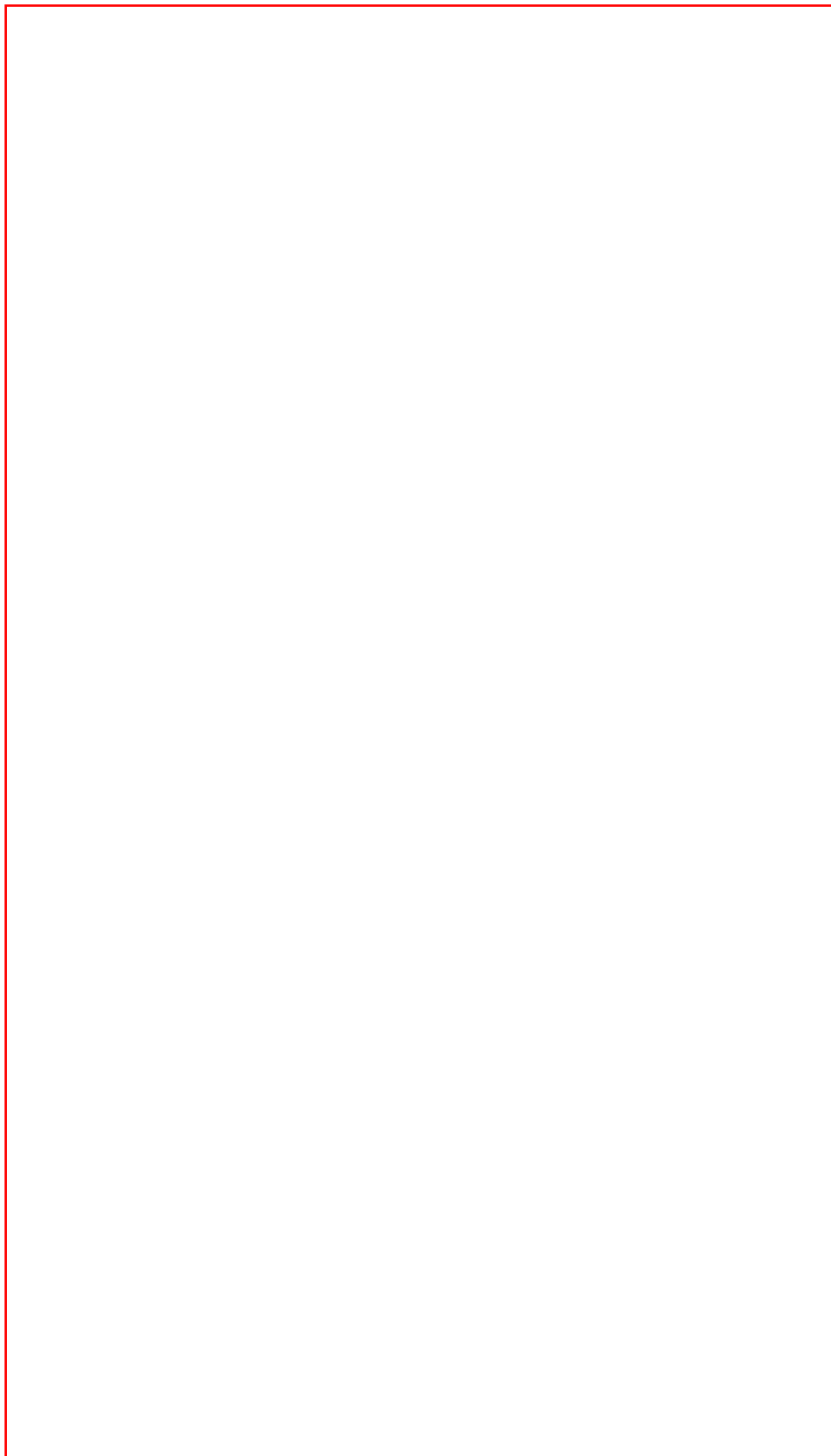
PH_3 се разложува со константна брзина сè додека речиси потполно да исчезне. Реакциите од нулти ред се карактеристични за случаи кога во механизмот на реакцијата постои „тесно грло“ од некаков тип. Ваков е случајот кај хетерогените реакции кога површината е заситена и натамошната реакција е бавна, како и кај голем број ензимски катализирани реакции, кога концентрацијата на супстратот е многу поголема од концентрацијата на ензимот.

Кога временскиот закон не е од типот зададен со рав. 22.7, реакцијата нема вкупен ред и дури може да нема ниту определен ред во однос на учесниците во реакцијата. Така, иако рав. 22.6 покажува дека реакцијата меѓу водород и бром е од прв ред во однос на H_2 , реакцијата има неопределен ред во однос на Br_2 и HBr , а неопределен е и вкупниот ред на реакцијата.

Ваквите забелешки посочуваат на три проблеми. Прво, треба да се знае како да се определи временскиот закон и константите на брзините од експерименталните податоци. На овој проблем е укажано во ова поглавје. Второ, потребно е да се види како да се состави механизмот на реакцијата кој би бил во согласност со временскиот закон. Техниките како ова да се направи ќе бидат воведени во

* Кај нас е вообичаено во ваков случај да се зборува за **парцијален ред** (заб.прев.).

ова поглавје и понатаму разработени во Поголавје 23. Трето, мора да се земат предвид и вредностите на константите на брзината и да се објасни нивната температурна зависност. Со дел од ова се запознаваме во ова поглавје, а подробностите ќе ги оставиме за Поголавје 24.



22.3 Интегрирани временски закони

Бидејќи временските закони се диференцијални равенки, мора да ги интегрираме ако сакаме да ја најдеме зависноста на концентрацијата од времето. Дури и најсложените временски закони може да бидат интегрирани нумерички. Меѓутоа, за ред едноставни случаи, може лесно да се најдат аналитички решенија познати како **интегрирани временски закони** кои се покажале како мошне корисни. Тука ќе бидат испитани неколку од овие едноставни случаи.

(a) Реакции од прв ред

Како што е показано во *Арџументацијата* подолу, интегрираната форма на временскиот закон од прв ред

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \quad (22.12a)$$

Табела 22.1* Кинетички податоци за реакции од прв ред

Реакција	Фаза	$\theta/^{\circ}\text{C}$	k/s^{-1}	$t_{1/2}$
$2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$	g	25	3.38×10^{-5}	5.70 h
	$\text{Br}_2(\text{l})$	25	4.27×10^{-5}	4.51 h
$\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow 2\text{CH}_3$	g	700	5.36×10^{-4}	21.6 min

* Повеќе вредности се дадени во *Одделот на податоци*.

е

$$\ln\left(\frac{[\text{A}]}{[\text{A}]_0}\right) = -kt \quad [\text{A}] = [\text{A}]_0 e^{-kt} \quad (22.12b)$$

каде $[\text{A}]_0$ е почетната концентрација на А (во време $t = 0$).

Аргументација 22.1 Интегриран временски закон од прв ред

Најпрвин рав. 22.12a се преуредува во

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

Овој израз може веднаш да се интегрира, бидејќи k е константа независна од t . На почетокот (при $t = 0$) концентрацијата на А е $[\text{A}]_0$, а при некое друго време t концентрацијата изнесува $[\text{A}]$, така што овие вредности ќе бидат границите на интегралите, па пишуваме

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

Бидејќи интеграл од $1/x$ е $\ln x$, веднаш се добива рав. 22.12b.

Пожелна практика За да се постават границите на интеграција, идентифицирај ги почетното време ($t = 0$) и соодветната концентрација на А ($[\text{A}]_0$), и запиши ги овие вредности како долни граници на соодветните интеграл. Потоа идентифицирај ги времето што е од интерес (t) и соодветната концентрација ($[\text{A}]$) и овие вредности запиши ги како горни граници на соодветните интеграл.

Равенката 22.12b покажува дека доколку графички се прикаже зависноста на $\ln([\text{A}]/[\text{A}]_0)$ од t , тогаш реакција од прв ред ќе даде права со наклон $-k$. Некои од константите на брзините на реакциите што се определени на ваков начин се дадени во Табела 22.1. Вториот израз во рав. 22.12b покажува дека кај реакциите од прв ред, концентрацијата на реактантите се намалува експоненцијално со времето, со брзина определена преку k (Сл. 22.5).

Пример 22.3 Анализа на реакциите од прв ред

Следена е промената на парцијалниот притисок на азометанот со текот на времето, при 600 K; резултатите се дадени подолу. Потврди дека разлагането

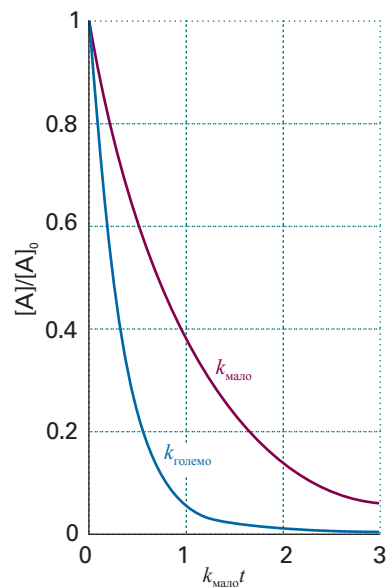


е од прв ред во однос на азометанот и најди ја константата на брзината при 600 K.

t/s	0	1000	2000	3000	4000
p/Pa	10.9	7.63	5.32	3.71	2.59

Коментар 22.1

Веб-сајтот содржи врски („линкови“) до бази на податоци за вредностите на константите на брзина на реакциите.

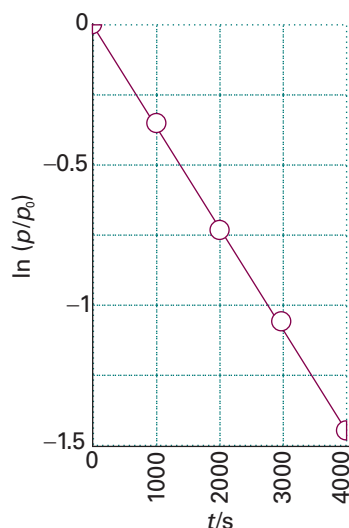


Слика 22.5 Експоненцијалното трошење на реактантите е реакција од прв ред. Колку поголема е константата на брзината на реакција, толку побрзо е опаѓањето: во случајов $k_{\text{големо}} = 3 k_{\text{мало}}$



Истражувачка активност За реакција од прв ред од видот $\text{A} \rightarrow n \text{B}$ (n може да биде и дробка), концентрацијата на продуктите со тек на времето се менува* како $[\text{B}] = n[\text{A}]_0(1 - e^{-kt})$. Претстави ја графички зависноста на $[\text{A}]$ и $[\text{B}]$ за случаите кога $n = 0.5$; 1; и 2.

* Во оригиналот наместо равенката дадена погоре напишана е равенката $[\text{B}] = n[\text{B}]_0(1 - e^{-kt})$ што е погрешно (заб. прев.).



Слика 22.6 Определување на константата на брзина на реакцијата кај реакции од прв ред: линеарна зависност се добива во случај кога се црта зависноста на $\ln [A]$ (или како тука, $\ln p$) од t ; наклонот ја дава константата k .

Метод Како што беше укажано во текстот, за да се потврди дека реакцијата е од прв ред, треба графички да се прикаже зависноста на $\ln([A]/[A]_0)$ со времето и да се очекува да се добие права линија. Бидејќи парцијалниот притисок на гас е пропорционален со неговата концентрација, еквивалентен график ќе се добие и ако се нанесе зависноста на $\ln(p/p_0)$ во однос на t . Ако се добие права линија, нејзиниот наклон ќе се идентифицира како $-k$.

Одговор Се составува следната табела:

t/s	0	1000	2000	3000	4000
$\ln(p/p_0)$	1	-0.360	-0.720	-1.082	-1.441

Сликата 22.6 графички ја покажува зависноста на $\ln(p/p_0)$ од t . Зависноста е права линија потврдувајќи дека се работи за реакција од прв ред, а нејзиниот наклон е $-3,6 \times 10^{-4}$. Според тоа, $k = 3,6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Пожелна практика Бидејќи ознаките на хоризонталните и вертикалните оски на графици означуваат бројни вредности, наклонот на правата линија на графикот е исто така бездимензионална величина. За графикот на функцијата со облик $y = b + mx$, може да се напише, $y = b + (m \text{ единици}) (x/\text{единици})$ каде што „единици“ се единиците за величината x и го идентифицираат (бездимензионалниот) наклон со „ m единици“. Тогаш, $m = \text{наклон}/\text{единици}$. Во дадениов случај, бидејќи графикот кој е тука презентираан е зависноста на $\ln(p/p_0)$ од t/s (со „единици“ = s), а k е негативната вредност на наклонот на правата $\ln(p/p_0)$ во однос на t ,

$$k = -\text{наклон}/s$$

Тест за самопроверка 22.4 Во некој експеримент е најдено дека концентрацијата на N_2O_5 во течен бром се менува со времето на следниов начин:

t/s	0	200	400	600	1000
$[\text{N}_2\text{O}_5]/(\text{mol dm}^{-3})$	0.110	0.073	0.048	0.032	0.014

Потврди дека реакцијата е од прв ред во однос на N_2O_5 и определи ја константата на брзината.

$$[k = 2,1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}]$$

(b) Полувреме на реакцијата и временски константи

Корисна информација за брзината на реакција кај хемиските реакции од прв ред е **полувремето на реакција**, $t_{1/2}$ на супстанцата, кое се дефинира како време што е потребно концентрацијата на реактантот да се намали до половина од нејзината почетна вредност. Времето за $[A]$ да се намали од $[A]_0$ до $\frac{1}{2}[A]_0$, кај реакциите од прв ред, е дадено со рав. 22.12b како

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

Следствено,

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (22.13)$$

($\ln 2 \approx 0,693$). Основната идеја што треба да се забележи кај овој резултат е дека, за реакција од прв ред, полувремето за реактант е независно од неговата почетна концентрација. Според тоа, доколку концентрацијата на A во некоја произволна фаза од реакцијата е $[A]$, таа би станала $\frac{1}{2}[A]$ за временски интервал од $(\ln 2)/k$. Некои полувремиња на реакции се дадени во Табела 22.1.

Уште една величина која може да се употреби како показател за брзината кај реакција од прв ред е нејзината **временска константа** τ (тау), времето што е потребно концентрацијата на реактантот да се намали до вредност $1/e$ од неговата почетна концентрација. Од рав. 22.12b следува

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

Со други зборови, временската константа за реакција од прв ред е реципрочната вредност на константата на брзина:

$$\tau = \frac{1}{k} \quad (22.14)$$

(c) Реакции од втор ред

Подолу, во *Аргументација 22.2*, ќе покажеме дека интегрираната форма на временскиот закон од втор ред

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2 \quad (22.15a)$$

може да се запише во еден од следниве два облика:

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt \quad (22.15b)$$

$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + kt[A]_0} \quad (22.15c)$$

каде $[A]_0$ е почетната концентрација од А (при $t = 0$).

Аргументација 22.2 Интегриран закон за реакции од втор ред

За да се интегрира рав. 22.15a, ја преуредуваме во

$$\frac{d[A]}{[A]^2} = -kdt$$

Концентрацијата на А е $[A]_0$ при $t = 0$ и $[A]$ за произволно време t . Според тоа,

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

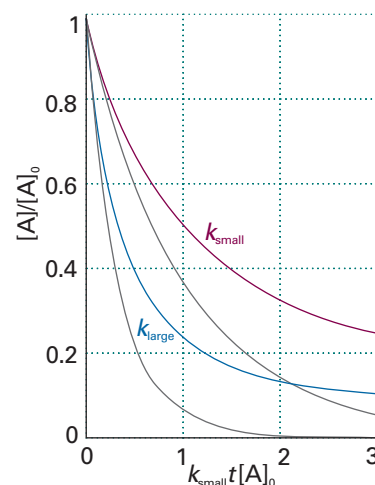
Бидејќи интеграл од $1/x^2$ е $-1/x$, со замена на границите се добива рав. 22.15b

$$\frac{1}{[A]} \Big|_{[A]_0}^{[A]} = \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

Изразов може натаму да се преуреди во равенка 22.15c.

Равенката 22.15b покажува дека за да се провери дали станува збор за реакција од втор ред, треба графички да се претстави зависноста $1/[A]$ во однос на t и да се очекува зависноста да биде линеарна. Наклонот на правата ја дава бројната вредност на k . Некои константи на брзина на реакции, определени на ваков начин, се дадени во Табела 22.2. Видоизменетиот израз, рав. 22.15c, ни овозможува да ја определиме концентрацијата на А во секој момент по отпочнувањето на реакцијата. Тој покажува дека концентрацијата на А се стреми кон нула побавно одошто кај реакција од прв ред, при иста почетна брзина (Сл. 22.7).

Од рав. 22.15b следува, заменувајќи $t = t_{1/2}$ и $[A] = \frac{1}{2}[A]_0$ дека полувремето за реактантот А кој се троши во текот на реакција од втор ред е



Слика 22.7 Изменување на концентрацијата на реактантот со времето кај реакција од втор ред. Сивите линии се однесуваат на реакции од прв ред кои имаат исти почетни брзини. За овој график е земено $k_{\text{големо}} = 3k_{\text{мало}}$.



Истражувачка активност Кај реакција од втор ред прикажана со $A \rightarrow nB$ (при што n може да биде дробка), концентрацијата на продуктите се менува со тек на време како

$[B] = nkt[A]_0^2 (1 + k[A]_0)$. Претстави ја графички зависноста на $[A]$ и $[B]$ за случаите кога $n = 0,5$; 1 и 2. **Formulata ???**

Табела 22.2' Кинетички податоци за реакции од втор ред

Реакција	Фаза	$\theta/^\circ\text{C}$	$k/(\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$
$2 \text{ NOBr} \rightarrow 2 \text{ NO} + \text{Br}_2$	g	10	0.80
$2 \text{ I} \rightarrow \text{I}_2$	g	23	7×10^9
$\text{CH}_3\text{Cl} + \text{CH}_3\text{O}^-$	$\text{CH}_3\text{OH(l)}$	20	2.29×10^{-6}

* Повеќе вредности се дадени во *Одделот на податоци*.

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[\text{A}]_0} \quad (22.16)$$

Според тоа, за разлика од реакциите од прв ред, полувремето на реакција за супстанца што учествува во реакција од втор ред зависи од нејзината почетна концентрација. Практична последица на ваквата зависност е дека супстанции што се распаѓаат во реакции од втор ред (вклучително и некои еколошки опасни супстанции) може долго време да опстојат во мали концентрации бидејќи нивните полувремиња се долги кога концентрациите им се мали. Во општ случај, за реакција од n -ти ред запишана како $\text{A} \rightarrow \text{продукти}$, полувремето е поврзано со константата на брзина на реакцијата и со почетната концентрација на А преку

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[\text{A}]^{n-1}} \quad (22.17)$$

(види Задача 12.12а.)

Друг тип на реакции од втор ред се оние кои се од прв ред за секој од реактантите А и В

$$\frac{d[\text{A}]}{dt} = -k[\text{A}][\text{B}] \quad (22.18)$$

Ваквиот временски закон не може да се интегрира доколку не се познава врската помеѓу концентрациите на А и В. На пример, ако хемиската равенка на реакцијата е $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{P}$, каде што Р означува продукти, а почетните концентрации се $[\text{A}]_0$ и $[\text{B}]_0$, тогаш, како што е покажано во *Арџуменијација* 22.3, по изминато време t од почетокот на реакцијата, концентрациите ја задоволуваат релацијата

$$\ln \left(\frac{[\text{B}]/[\text{B}]_0}{[\text{A}]/[\text{A}]_0} \right) = ([\text{B}]_0 - [\text{A}]_0)kt \quad (22.19)$$

Според тоа, графикот на зависноста од времето t на левата страна од изразот треба да е права од која може да се определи k .

Аргументација 22.3 Реакции со вкупен втор ред

Од стехиометријата на реакцијата следува дека кога концентрацијата на А опаѓа до $[\text{A}]_0 - x$, концентрацијата на В ќе опадне до $[\text{B}]_0 - x$ (бидејќи секоја промена во А повлекува иста таква промена и во В). Следува дека

$$\frac{d[\text{A}]}{dt} = -k([\text{A}]_0 - x)([\text{B}]_0 - x)$$

Бидејќи $[\text{A}] = [\text{A}]_0 - x$, следува дека $d[\text{A}]/dt = -dx/dt$, па временскиот закон може да се запише како

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

Почетниот услов е дека $x = 0$ кога $t = 0$, така што бараната интеграција е

$$\int_0^x \frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} = k \int_0^t dt$$

Интегралот од десната страна е, едноставно, kt . Интегралот од левата страна на равенството се наоѓа по методот на неодредени коефициенти, користејќи $[A] = [A]_0$ и $[B] = [B]_0$ за $t = 0$, при што се добива:

$$\int_0^x \frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} = \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \left\{ \ln \left(\frac{[A]_0}{[A]_0 - x} \right) - \ln \left(\frac{[B]_0}{[B]_0 - x} \right) \right\}$$

Овој израз може да се поедностави и да се преуреди во рав. 22.19 со комбинирање на двата логаритма, користејќи дека $\ln y - \ln z = \ln (y/z)$ и земајќи предвид дека $[A] = [A]_0 - x$ и $[B] = [B]_0 - x$.

Слични пресметки може да се направат за да се најдат интегрираните временски закони за реакции од инаков ред и некои од нив се дадени во Табела 22.3.

Коментар 22.2

За да го искористиме методот на неодредени коефициенти за решавање на интегралот од обликот

$$\int \frac{1}{(a-x)(b-x)} dx \text{ каде } a \text{ and } b \text{ се константи, пишуваме}$$

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{1}{b-a} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{b-x} \right)$$

и го интегрираме изразот од десната страна. Следува дека

$$\int \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \frac{1}{b-a} \left[\int \frac{dx}{a-x} - \int \frac{dx}{b-x} \right]$$

Табела 22.3 Интегрирани временски закони

Ред	Реакција	Временски закон*	$t_{1/2}$
0	$A \rightarrow P$	$v = k$ $kt = x$ for $0 \leq x \leq [A]_0$	$[A]_0/2k$
1	$A \rightarrow P$	$v = k[A]$ $kt = \ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - x}$	$(\ln 2)/k$
2	$A \rightarrow P$	$v = k[A]^2$ $kt = \frac{x}{[A]_0([A]_0 - x)}$	$1/k[A]_0$
	$A + B \rightarrow P$	$v = k[A][B]$ $kt = \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \frac{[A]_0([B]_0 - x)}{([A]_0 - x)[B]_0}$	
	$A + 2B \rightarrow P$	$v = k[A][B]$ $kt = \frac{1}{[B]_0 - 2[A]_0} \ln \frac{[A]_0([B]_0 - 2x)}{([A]_0 - x)[B]_0}$	
	$A \rightarrow P$ со автокатализа	$v = k[A][P]$ $kt = \frac{1}{[A]_0 + [P]_0} \ln \frac{[A]_0([P]_0 + x)}{([A]_0 - x)[P]_0}$	
3	$A + 2B \rightarrow P$	$v = k[A][B]^2$ $kt = \frac{2x}{(2[A]_0 - [B]_0)([B]_0 - 2x)[B]_0} + \frac{1}{(2[A]_0 - [B]_0)^2} \ln \frac{[A]_0([B]_0 - 2x)}{([A]_0 - x)[B]_0}$	
$n \geq 2$	$A \rightarrow P$	$v = k[A]^n$ $kt = \frac{1}{n-1} \left\{ \frac{1}{([A]_0 - x)^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right\}$	$\frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k[A]_0^{n-1}}$

* $x = [P]$ и $v = dx/dt$.

22.5 Температурна зависност на брзините на реакциите

Константите на брзина на повеќето реакции се зголемуваат кога температурата се покачува. За многу реакции во раствор ваквото зголемување е некаде во интервалот меѓу реакцијата на хидролиза на метил етаноат (каде константата на брзина при 35 °C е 1,82 пати поголема од онаа на 25 °C) и хидролизата на сахарозата (каде множителот е 4,13).

(а) Арениусовски параметри

Експериментално е најдено дека кај многу реакции, графичката зависност на $\ln k$ од $1/T$ е линеарна. Ваквата зависност математички може да се опише преку два параметра, едниот го претставува отсечокот, а другиот – наклонот на правата, пишувајќи ја **Арениусовата равенка**

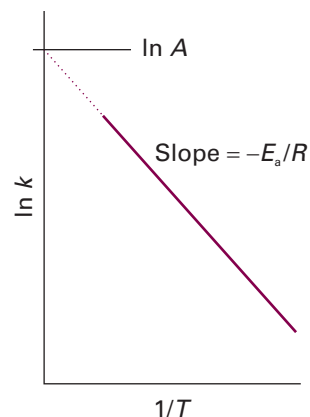
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (22.29)$$

Параметарот A , кој соодветствува на отсечокот на правата при $1/T=0$ (при бесконечно висока температура, Сл. 22.10), се вика **предекспоненцијален** множител или „фреквенционен множител“. Параметарот E_a , кој се добива од наклонот на правата ($-E_a/R$), се вика **енергија на активацијата** или **активациона енергија**. Заедно, двата параметра се нарекуваат **арениусовски параметри** (Табела 22.4).

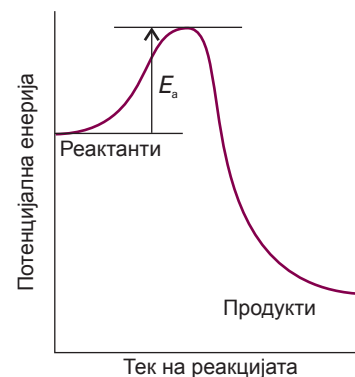
Табела 22.4* Арениусовски параметри

(1) Реакции од прв ред	A/s^{-1}	$E_a/(kJ\ mol^{-1})$
$CH_3NC \rightarrow CH_3CN$	3.98×10^{13}	160
$2\ N_2O_5 \rightarrow 4\ NO_2 + O_2$	4.94×10^{13}	103.4
(2) Реакции од втор ред	$A/(dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1})$	$E_a/(kJ\ mol^{-1})$
$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	8.0×10^{10}	42
$NaC_2H_3O + CH_3I$ in ethanol	2.42×10^{11}	81.6

* Повеќе вредности се дадени во *Одделој на податоци*.



Слика 22.10 Графикот на зависноста на $\ln k$ од $1/T$ е права, кога реакцијата го следи однесувањето опишано со Арениусовата равенка (рав. 22.29). Наклонот е еднаков на $-E_a/R$, а отсечокот, при $1/T = 0$, на $\ln A$.



Слика 22.12 Енергетски профил на егзотермна реакција. Висината на бариерата помеѓу реактантите и продуктите е енергијата на активација за реакцијата.

Коментар 22.3

Термините *активиран комплекс* и *преодна состојба* честопати се користат како синоними; меѓутоа, во натамошниот текст ќе ја запазиме разликата меѓу термините.

Објаснение на временските закони

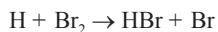
Во натамошниот текст преминуваме на следното ниво од анализата на кинетичките податоци, нивното објаснување преку постулиран реакционен механизам.

22.6 Елементарни реакции[‡]

Повеќето реакции се случуваат како определен редослед на одделни степени, наречени **елементарни реакции**, кои опишуваат реакции помеѓу мал број на молекули или јони. Типична елементарна реакција е

* Како што се гледа од Сл. 22.12, ова тврдење е неточно (заб. прев.).

[‡] Како резултат на погрешното идентифицирање на поимите „честичка“ и „супстанца“ образувана од вакви честички, авторите го поистоветуваат поимот „елементарна реакција“ со она што се нарекува „елементарен акт на хемиска трансформација“ – процес во кој учествуваат една, две или, најмногу, три честички. Елементарна е реакција во која (за разлика од *сложена* реакција) не се образуваат интермедијари (заб. прев.).



Забележи дека фазата на молекулските видови не е специфицирана во хемиската равенка на елементарната реакција, бидејќи равенката го претставува процесот што им се случува на одделни молекули. Горната хемиска равенка, на пример, означува дека H атом напаѓа молекула на Br₂ при што се создаваат молекула на HBr и атом на Br. **Молекуларноста** на една елементарна реакција е бројот на молекули кои меѓусебно реагираат во елементарна реакција. Кај **унимолекулските реакции** една молекула се разградува или атомите во молекулата се преуредуваат, како при изомеризација на циклопропан до пропен. Кај **бимолекулските реакции**, две молекули се судираат и разменуваат енергија, атоми или групи од атоми, или претрпуваат некој друг вид на промена. Многу е важно да се прави разлика меѓу молекуларноста и редот на реакцијата. Редот на реакцијата е емпириска величина и се добива од експерименталниот временски закон; молекуларноста се однесува на елементарната реакција која е единечен степен на предложен механизам на реакција.

Временскиот закон на унимолекулска елементарна реакција е од прв ред во однос на реактантот:

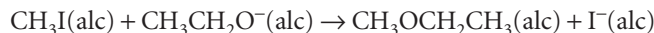
$$\text{A} \rightarrow \text{P} \quad \frac{d[\text{A}]}{dt} = -k[\text{A}] \quad (22.32)$$

каде P означува продукти (може да се формираат и различни продукти истовремено). Унимолекулската реакција е од прв ред, бидејќи бројот на молекули од A што се распаѓаат во краток интервал е пропорционален со вкупниот бројот на молекули што може да се распадат (десетпати повеќе молекули се распаѓаат за даден временски интервал во случај кога отпрвин се присутни 1000 молекули од A, одошто кога се присутни само 100,). Според тоа, брзината на разложување на A е пропорционална со неговата моларна концентрација.

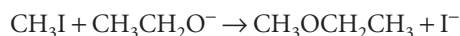
Елементарната бимолекулска реакција има временски закон за реакција од втор ред:

$$\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{P} \quad \frac{d[\text{A}]}{dt} = -k[\text{A}][\text{B}] \quad (22.33)$$

Бимолекулската реакција е од втор ред, бидејќи нејзината брзина е пропорционална на фреквенцијата со која се среќаваат честичките од реактантите, односно е пропорционална на нивната концентрација. Според тоа, ако постојат индикации дека реакцијата е елементарен, бимолекулски процес, може да се запише временскиот закон (и потоа да се премине кон негова експериментална потврда). Се смета дека бимолекулски елементарни реакции се случуваат кај многу хомогени реакции, како што е димеризацијата на алкани и диени и реакции какви што се



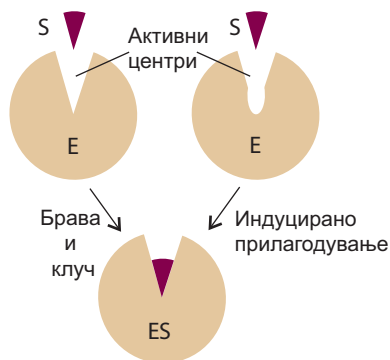
(каде што „alc“ означува алкохолен раствор). Постојат индикации дека механизмот на оваа реакција се состои од еден елементарен степен



Ваквиот механизам е во согласност со набљудуваниот временски закон

$$v = k[\text{CH}_3\text{I}][\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-] \quad (22.34)$$

Подолу ќе видиме како серија од елементарни степени да се комбинира така што да го прикаже механизмот и како оттука да се стигне до соодветниот временски закон. Засега потенцираме дека *доколку реакцијата е елементарна и бимолекулска, кинетиката на реакцијата е од вториот ред, но ако кинетиката на реакцијата е од вториот ред, истаа реакција може да биде и комплексна*. Предложениот механизам може да биде испитан само преку подробна детективска работа врз системот и преку испитување дали во текот на реакцијата се формираат и други продукти или меѓупродукти. Подробната анализа од ваков тип, на пример, била еден од начините на кој било покажано дека реакцијата $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HI}(\text{g})$ се одвива по сложен механизам. ~~Долго години пред тоа~~



Слика 23.9 Два модела кои го објаснуваат врзувањето на супстратот за активниот центар на ензимот. Кај моделот на брава и клуч, активниот центар и супстратот имаат комплементарна тридимензионална структура и совршено си соодветствуваат, без потреба од големи атомски преуредувања. Во моделот на индуцирано прилагодување, врзувањето на супстратот индуцира конформациона промена во активниот центар. Супстратот соодветствува на активниот центар откако дошло до конформациона промена.

23.6 Ензими

Ензимите се хомогени биолошки катализатори. Овие сеприсутни соединенија се специјални протеини или нуклеински киселини кои содржат **активен центар** што е одговорен за врзување на **супстратите**, реактантите, и нивно преведување во продукти. Како што е карактеристично за секој катализатор, активниот центар се враќа во својата првична состојба откако ќе се ослободат продуктите. Многу ензими се состојат предимно од протеини, а кај некои се присутни органски или неоргански кофактори во нивните активни центри. Меѓутоа, определени RNA молекули може исто така да бидат биолошки катализатори, образувајќи **рибозими**. Многу важен пример на рибозим е **рибозомот** кој е голем збир на протеини и каталитички активни RNA молекули, одговорни за синтезата на протеини во клетката.

Структурата на активниот центар е специфична за реакцијата којашто ја катализира, со групи во супстратот кои стапуваат во интеракција со групи од активниот центар преку интермолекулски интеракции какви што се водородното сврзување, електро-статичките или фандервалсовските интеракции. На Сл. 23.9 се прикажани два модела кои го објаснуваат врзувањето на супстратот до активниот центар од ензимот. Во моделот на **брава и клуч**, активниот центар и супстратот имаат комплементарни тридимензионални структури и одлично се вклопуваат без да постои потреба од големо преуредување на атомите. Експерименталните податоци се на страната на **моделот за индуцирано прилагодување**, каде врзувањето на супстратот индуцира конформациона промена во активниот центар. Дури откако ќе дојде до ваква промена, супстратот удобно се сместува во активниот центар.

Ензимски катализираните реакции се подложни на инхибиција од страна на молекули што пречат при образувањето на продукт. Многу лекови за третман на болести функционираат преку инхибирање на ензими. На пример, важна стратегија при третманот на синдромот на стекнат имунолошки дефицит (СИДА, англиски AIDS = **acquired immune deficiency syndrome**) вклучува постојано внесување на специјално дизајнирани инхибитори на протеазата. Лекот го инхибира ензимот кој претставува клуч за образување на протеинската обвивка што го обвиткува генетичкиот материјал на HIV вирусот (HIV = **human immunodeficiency virus**). Без правилно оформена обвивка, HIV вирусот не може да се реплицира во организмот на домаќинот.

(а) Механизам на Михаелис и Ментен кај ензимската катализа

Експерименталните изучувања на ензимската кинетика типично се спроведуваат преку следење на почетната брзина на образување на продуктот во раствор во кој ензимот е присутен со мошне ниска концентрација. Навистина, ензимите се толку ефикасни катализатори што значително забрзување може да се набљудува дури и при концентрации кои се за повеќе од три реда на големина помали од концентрацијата на супстратот.

Главни карактеристики на многу ензимски катализирани реакции се следниве:

1. При зададена почетна концентрација на супстратот, $[S]_0$, почетната брзина за образување на продуктот е пропорционална со вкупната концентрација на ензимот, $[E]_0$.
2. За дадена $[E]_0$ и ниски вредности за $[S]_0$, брзината на образување на продуктот е пропорционална со $[S]_0$.
3. За дадена вредност $[E]_0$ и високи вредности за $[S]_0$, брзината на образување на продуктот станува независна од $[S]_0$, достигнувајќи максимална вредност, позната како **максимална брзина**, $v_{\max}$.

Механизмот на Михаелис и Ментен (Leonor Michaelis и Maud Menten) ги зема предвид ваквите карактеристики. Според овој механизам, во првиот степен се образува комплекс ензим–супстрат, а супстратот или се ослободува неизменет или по модифицирање образува продукти:



Во следната *Аргументација* ќе покажеме дека овој механизам води до **равенката на Михаелис и Ментен** за брзината на образување на продуктот

$$v = \frac{k_b[E]_0}{1 + K_M/[S]_0} \quad (23.17)$$

каде $K_M = (k'_a + k_b)/k_a$ е **Михаелисова константа**, карактеристична за даден ензим кој дејствува врз определен супстрат.

Аргументација 23.2 Равенка на Михаелис и Ментен

Брзината на образување на продукти според механизмот на Михаелис и Ментен е

$$v = k_b[ES] \quad (23.18)$$

Концентрацијата на комплексот ензим–супстрат може да ја определиме повикувајќи се на апроксимацијата за стационарна состојба и пишувајќи

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_a[E][S] - k'_a[ES] - k_b[ES] = 0$$

Следува дека

$$[ES] = \left(\frac{k_a}{k'_a + k_b} \right) [E][S] \quad (23.19)$$

каде што $[E]$ и $[S]$ се концентрациите на *слободниот* ензим и супстрат, соодветно. Михаелисовата константа сега се дефинира како

$$K_M = \frac{k'_a + k_b}{k_a} = \frac{[E][S]}{[ES]}$$

со забелешка дека K_M има исти единици како моларната концентрација. За временскиот закон да се изрази преку концентрацијата на ензимот и на додадениот супстрат, забележуваме дека $[E]_0 = [E] + [ES]$. Бидејќи супстратот вообичаено е присутен во голем вишок во однос на ензимот, концентрацијата на слободниот супстрат е приближно еднаква со почетната концентрација на супстратот, па може да се запише $[S] \approx [S]_0$. Тогаш следува дека:

$$[ES] = \frac{[E]_0}{1 + K_M/[S]_0}$$

Равенката 23.17 се добива кога овој израз за $[ES]$ ќе се замени во оној за брзината на образување на продуктот ($v = k_b[ES]$).

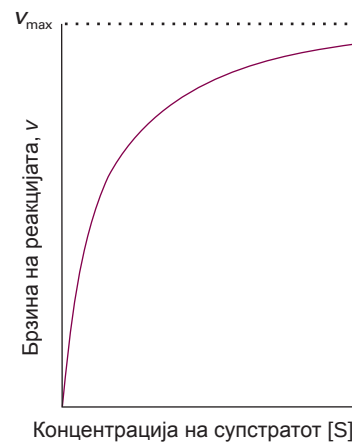
Равенката 23.17 покажува дека, во согласност со експерименталните набљудувања (Сл. 23.10):

1. Кога $[S]_0 \ll K_M$, брзината е пропорционална со $[S]_0$:

$$v = \frac{k_a}{K_M} [S]_0 [E]_0 \quad (23.20a)$$

2. Кога $[S]_0 \gg K_M$, брзината ја достигнува својата максимална вредност и е независна од $[S]_0$:

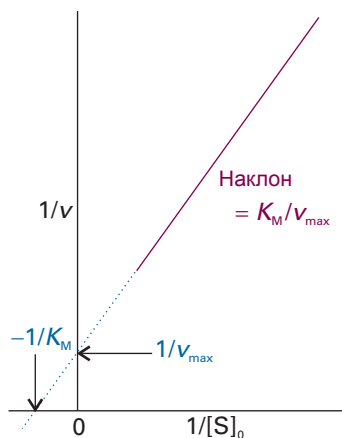
$$v = v_{\max} = k_b[E]_0 \quad (23.20b)$$



Слика 23.10 Промена на брзината на реакцијата на ензимски катализирана реакција со концентрацијата на супстратот. Приближувањето до максималната брзина, $v_{\max}$ при големи вредности за $[S]$ се објаснува преку механизмот на Михаелис и Ментен.



Истражувачка активност Искористи ја равенката на Михаелис и Ментен за добивање на две семејства од криви со кои е претставена зависноста на v од $[S]$: првата, кај која се менува K_M додека $v_{\max}$ е константна и втората, кај која се менува $v_{\max}$, а K_M е константна.



Слика 23.11 Лајнвивер–Бурков дијаграм за анализа на ензимски катализирана реакција која тече според механизмот на Михаелис и Ментен и значењето на отсечоците и наклонот.

Замената на дефиниционите изрази за K_M и $v_{\max}$ во рав. 23.17 дава:

$$v = \frac{v_{\max}}{1 + K_M/[S]_0} \quad (23.21)$$

Овој израз може да го преуредиме во облик кој е погоден за анализа на податоците со употреба на линеарна регресија:

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{\max}} + \left(\frac{K_M}{v_{\max}} \right) \frac{1}{[S]_0} \quad (23.22)$$

Коментар 23.1

Веб-сајтот содржи врски („линкови“) до бази на податоци за ензими.