

# **Biofizyka**

(1100-114BFIZ11)

**Jan M. Antosiewicz**

**Zakład Biofizyki  
Instytut Fizyki Doświadczalnej  
Wydział Fizyki**

**Wykład 5**

**18 marca, 2025**

**Kinetyka biomolekularna (cz. 1)**

**<http://www.fuw.edu.pl/~jantosi/>**

**[jantosi@fuw.edu.pl](mailto:jantosi@fuw.edu.pl)**

## **Metody czasowo-rozdzielcze pomagają nam określić mechanizmy reakcji chemicznych i innych procesów molekularnych.**

Mechanizm reakcji lub droga reakcji opisuje kolejne etapy na poziomie molekularnym, które zachodzą w reakcji chemicznej.

Postuluje się mechanizmy reakcji, a następnie je potwierdza lub obala.

Poszczególne etapy składające się na większość mechanizmów reakcji opisuje się jako jednocząsteczkowe lub dwucząsteczkowe.

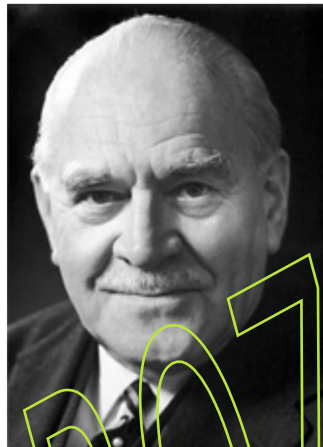
Mechanizm jednocząsteczkowy zachodzi, gdy cząsteczka albo dysocjuje, tworząc dwie cząsteczki, albo ulega wewnętrznemu przegrupowaniu. Równanie szybkości reakcji jednocząsteczkowej jest opisane jako pierwszego rzędu, ponieważ zależy tylko od stężenia jednego reagenta i jest zapisywane jako  $d[A]/dt = -k[A]$ , gdzie  $k$  jest stałą szybkości.

Reakcja dwucząsteczkowa zachodzi, gdy dwie cząsteczki łączą się, a równanie szybkości ma postać  $d[A]/dt = -k[A][B]$  (drugiego rzędu) lub drugiego rzędu z jedną z cząsteczek,  $d[A]/dt = -k[A]^2$ .

Obserwacja procesów biomolekularnych za pomocą mikroskopów świetlnych wymaga jedynie modelu matematycznego, który pozwala poznać „reguły gry” rządzące przebiegiem badanych procesów. Obserwacja tych procesów w roztworach umieszczonych w „probówkach” wymaga również ich synchronizacji, aby uzyskać ewolucję czasową mierzonych sygnałów raportujących stan makroskopowy układu. Jedną z metod wprowadzenia takiej synchronizacji są **metody relaksacyjne**. Inną są metody mieszania, np. zatrzymanego przepływu (**stopped-flow**).



Manfred Eigen



Ronald George  
Wreyford Norrish



George Porter



Ahmed H. Zewail

Nagroda Nobla w dziedzinie chemii 1967 została podzielona: połowę przyznano Manfredowi Eigenowi, drugą połowę wspólnie Ronaldowi George'owi Wreyfordowi Norrishowi i George'owi Porterowi „za badania nad niezwykle szybkimi reakcjami chemicznymi, zachodzącymi w wyniku zakłócenia równowagi za pomocą bardzo krótkich impulsów energii”.

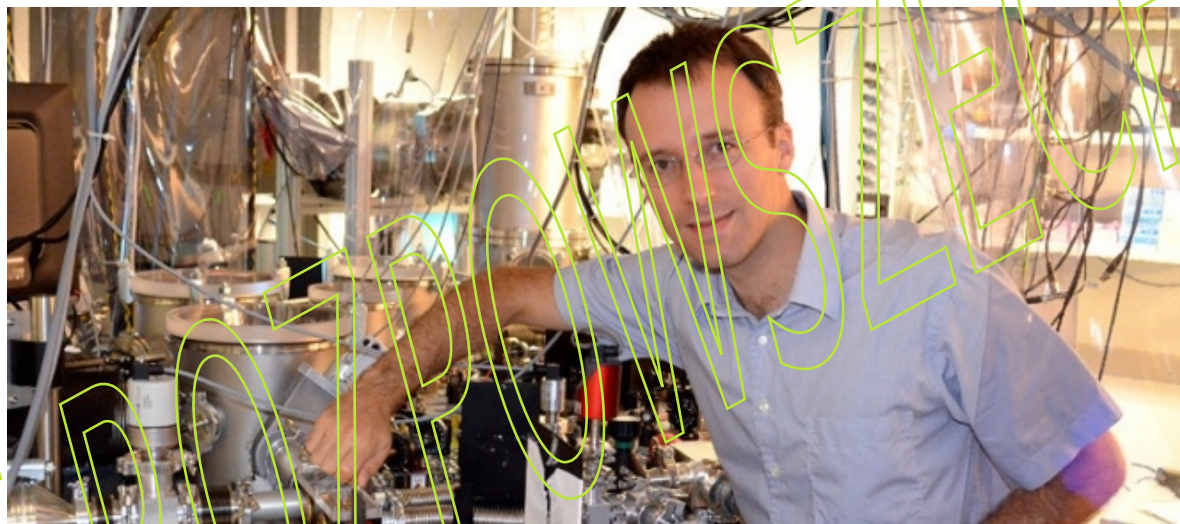
Eigen pracujący w Niemczech opracował techniki, które stały się znane jako skok temperatury i skok ciśnienia. Norrish i Porter, pracując razem w Anglii, opracowali technikę fotolizy błyskowej.

[http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1967/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1967/)

Nagrodę Nobla w dziedzinie chemii w 1999 roku przyznano Ahmedowi Zewailowi „za badania stanów przejściowych reakcji chemicznych przy użyciu spektroskopii femtosekundowej”.

[http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1999/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1999/)

Dzięki osiągnięciom technologii laserowej i intensywnym badaniom w dziedzinie spektroskopii attosekundowej prof. Hans Jakob Wörner z Laboratorium Chemii Fizycznej ETH Zurich wraz z kolegami z Kanady i Francji był w stanie zarejestrować ruch elektronów podczas pełnej reakcji chemicznej [Science, 334:208-212 (2011)]. Głównym obszarem badań prof. Wörnera jest ultraszybka spektroskopia cząsteczek z rozdzielczością czasową wynoszącą attosekundę ( $1\text{as} = 10^{-18}\text{ s}$ ) oraz rozwój nowych metod eksperymentalnych w celu scharakteryzowania struktury i dynamiki powłok walencyjnych cząsteczek.



Dostępność źródeł światła ultrafioletowego lub miękkiego promieniowania rentgenowskiego o czasie trwania attosekundy otworzyła nowe pola badań w fizyce atomowej i molekularnej. Impulsy te mogą mieć długość zaledwie 50 as i być wystarczająco szybkie, aby zamrozić ruch elektronów w cząsteczkach, określić sposób, w jaki elektrony zmieniają położenia po usunięciu jednego z nich i zbadać korelacje elektron-elektron.

Migrację ładunku w cząsteczkach można zaobserwować z rozdzielczością poniżej femtosekundy ( $1\text{fs} = 10^{-15}\text{ s}$ ).

## Metody relaksacyjne

Słowo **relaksacja** zostało pierwotnie zastosowane do procesu molekularnego przez angielskiego fizyka Jamesa Clerka Maxwella. W pracy "O dynamicznej teorii gazów", którą przedstawił w 1866 r., Maxwell odniósł się do czasu wymaganego, aby siła sprężystości wytwarzana podczas odkształcania płynów zmniejszyła się do  $1/e$  początkowej wartości ( $e$  jest podstawą układu logarytmu naturalnego). Nazwał ten czas „czasem relaksacji” siły sprężystości.

W metodach relaksacyjnych roztwór badanych cząsteczek poddawany jest nagłej zmianie intensywnej zmiennej termodynamicznej i śledzi się dojście układu do równowagi termodynamicznej przy pomocy odpowiedniej aparatury.

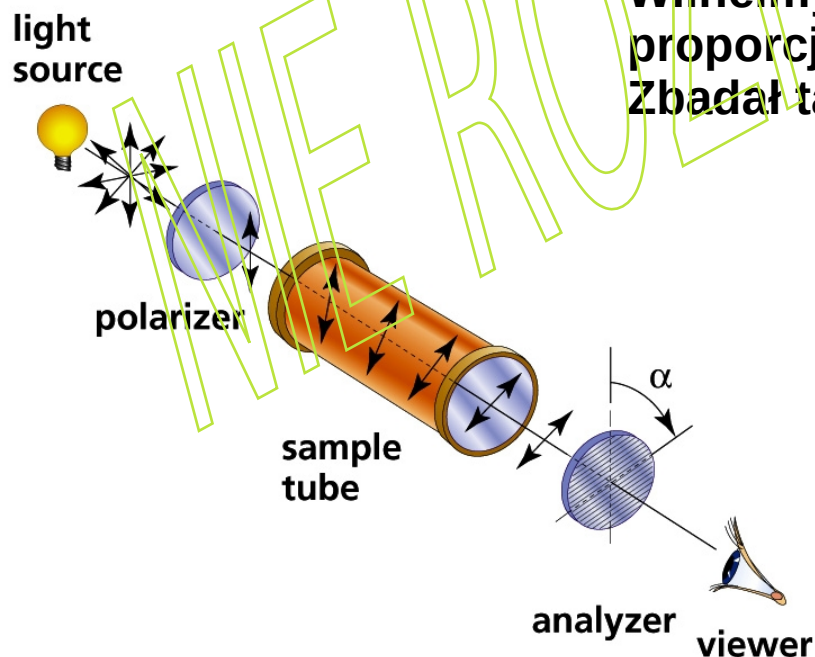




<http://ilblogdellasci.wordpress.com/>

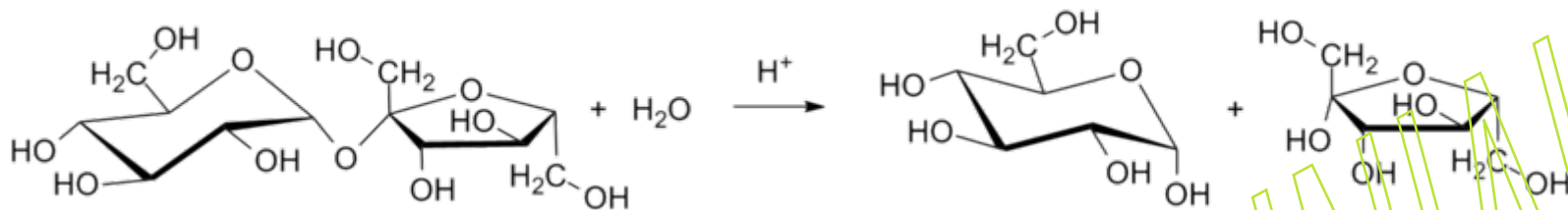
Ludwig Ferdinand Wilhelmy, niemiecki naukowiec, któremu zwykle przypisuje się opublikowanie pierwszego badania ilościowego z zakresu kinetyki chemicznej (1850). Prace Wilhelmy'ego w dziedzinie kinetyki chemicznej dotyczyły katalizowanej kwasem konwersji roztworu sacharozy w mieszaninę fruktozy i glukozy w stosunku 1:1. Reakcję tę śledził za pomocą polarymetru. Napisał równanie różniczkowe opisujące reakcję, scałkował je i wykorzystał do interpretacji eksperymentu [Wilhelmy, Ludwig (1850). "Ueber das Gesetz, nach welchem die Einwirkung der Säuren auf den Rohrzucker stattfindet (Prawo, według którego zachodzi działanie kwasów na cukier trzcinowy)". Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie 81: 413–433.]

Wilhelmy stwierdził, że szybkość reakcji jest proporcjonalna do stężenia sacharozy i obecnego kwasu. Zbadał także wpływ temperatury na reakcję.

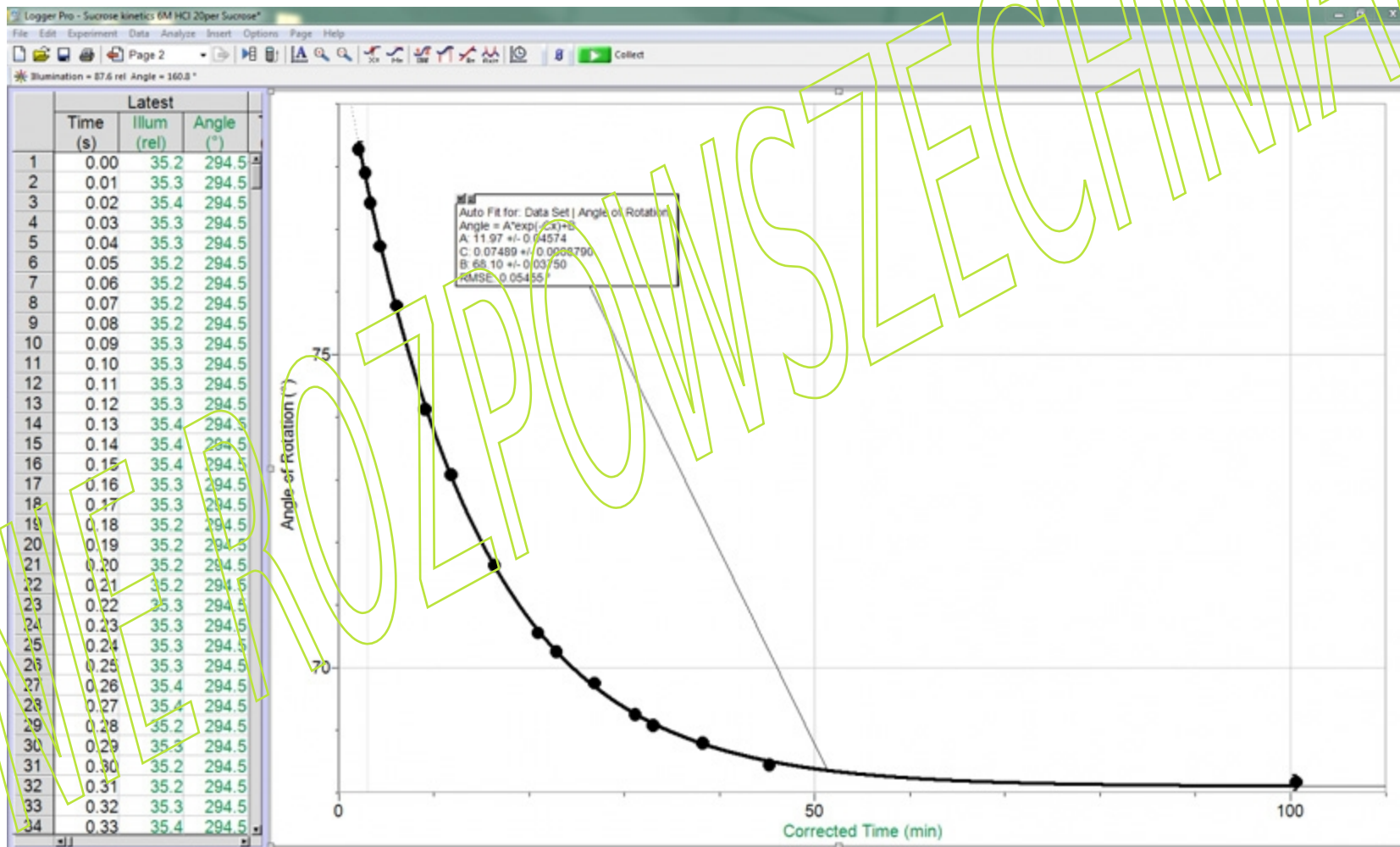


[http://en.wikipedia.org/wiki/Ludwig\\_Wilhelmy](http://en.wikipedia.org/wiki/Ludwig_Wilhelmy)

Polarymetr to przyrząd naukowy służący do pomiaru kąta obrotu spowodowanego przejściem spolaryzowanego światła przez substancję optycznie czynną (<http://www.tadjhizyaran.org>).



<http://en.wikipedia.org>



Krzywa kinetyczna i pojedyncze dopasowanie wykładnicze dla reakcji inwersji sacharozy katalizowanej przez HCl.

[http://www.indes.co.uk/education/sensors/chemical\\_polarimeter.htm](http://www.indes.co.uk/education/sensors/chemical_polarimeter.htm)

## Schallausbreitung in teilweise dissoziierten Gasen.

Von A. EINSTEIN.

Während unsere Kenntnis von dem chemischen Gleichgewicht von Gasen weit vorgeschritten ist, besitzen wir über die Reaktionsgeschwindigkeit von Gasreaktionen nur unzureichende Kenntnisse. Eine besonders große Schwierigkeit für die experimentelle Erforschung der Reaktionsgeschwindigkeiten liegt darin, daß letztere durch feste Wände katalytisch beeinflußt werden. Auch die hohe Temperatur, an welcher die meisten Gasreaktionen gebunden sind, macht Schwierigkeiten, nicht minder die zu erwartenden hohen Werte der Reaktionsgeschwindigkeit. Es scheint mir nun, daß sich all diese Schwierigkeiten dadurch umgehen lassen, daß man die Reaktionsgeschwindigkeiten indirekt aus Untersuchungen über die Schallausbreitung in teilweise dissoziierten Gasen ermittelt.

Daß solche Untersuchungen zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit dienen können, erkennt man aus folgender Überlegung. Ändert man das Volumen eines teilweise dissoziierten Gases adiabatisch so rasch, daß in der Zeit der Volumänderung praktisch keine merkliche chemische Umsetzung stattfinden kann, so verhält sich das Gas hierbei wie ein gewöhnliches Gemisch. Ändert man das Volumen dagegen so langsam, daß der Vorgang praktisch zur instanten chemischen Gleichgewichtszustand besteht, so wird die Abhängigkeit des Druckes von der Dichte eine andere sein, damit, daß die Kompressibilität des Gemisches geringer ist als im ersten Falle. Die Schallgeschwindigkeit wird also mit der Frequenz von einem Anfangswerte bis zu einem Grenzwert zunehmen müssen. Bei Frequenzen, die zwischen jenen beiden Extremen liegen, wird die Reaktion hinter der Verdichtung zurückbleiben, d. h. daß eine Art zeitliches Zurückbleiben der Druckkurve gegenüber der Kurve der Dichtigkeit unter Verwandelung von mechanischer Arbeit in Wärme stattfindet. Im folgenden soll vorläufig nur eine theoretische Untersuchung der Schallausbreitung in einem teilweise dissoziierten Gase gegeben werden, wo-

Najwcześniejsza sugestia efektu relaksacji chemicznej zawarta jest w rozprawie (Berlin, 1910) opartej na badaniach kierowanych przez niemieckiego fizykochemika Walthera Nernsta. Pomiary propagacji dźwięku przez gazowy czterotlenek azotu, który dysocjuje na dwie cząsteczki dwutlenku azotu, skłoniły Nernsta do zasugerowania, że eksperymenty prowadzone przy częstotliwościach, przy których reakcja dysocjacji nie jest w stanie nadążać za zmianami temperatury i ciśnienia zachodzącymi w fali dźwiękowej umożliwiłoby ocenę szybkości dysocjacji. Dziesięć lat później na posiedzeniu Pruskiej Akademii Nauk Albert Einstein przedstawił artykuł, w którym opisał różne teoretyczne aspekty tego efektu relaksacji.

<http://www.britannica.com/>





Relaksacja chemiczna czterotlenku azotu jest łatwa do wizualizacji i ilustruje ona zasady wspólne dla wszystkich zjawisk relaksacji.

Czterotlenek azotu (wzór  $N_2O_4$ ; zwany także czterotlenkiem diazotu) w rzeczywistości jest dimerem (cząsteczka utworzona z dwóch podobnych składników zwanych monomerami), który dysocjuje na dwie cząsteczki dwutlenku azotu (wzór  $NO_2$ ). **Monomer i dimer można łatwo rozróżnić: pierwszy to brązowy gaz; ten drugi jest bezbarwnym gazem.**

Produkt i reagenty istnieją w równowadze, reprezentowanej przez odwracalną reakcję:



W temperaturze pokojowej i pod ciśnieniem atmosferycznym około 80 procent cząsteczek w mieszaninie to dimery, a pozostałe cząsteczki to monomery.

Kiedy jednak system zostaje zakłócony przez nagłą zmianę temperatury lub ciśnienia, gazy ostatecznie osiągają nowe stężenia równowagowe, dostosowane do nowych warunków, a stosunek monomerów do dimerów przyjmie nową wartość.

Zależność równowagi od ciśnienia jest intuicyjnie zrozumiała w następujący sposób: w dobrym przybliżeniu objętość zajmowana przez gaz przy danym ciśnieniu i temperaturze zależy bezpośrednio od liczby cząsteczek gazu. Dysocjacja jednej cząsteczki czterotlenku azotu na dwie cząsteczki dwutlenku azotu powoduje ekspansję gazu – podwojenie cząsteczek – czemu przeciwdziała ciśnienie zewnętrzne. Jeśli ciśnienie zewnętrzne zostanie zwiększone, system działa w celu złagodzenia naprężenia poprzez zmniejszenie jego objętości – tj. poprzez łączenie monomerów w celu utworzenia dimerów, a tym samym zmniejszenie liczby cząsteczek. Równowaga przesuwana się na korzyść dimerów pod zwiększonym ciśnieniem i na korzyść monomerów pod obniżonym ciśnieniem.

## Ogólne rozważania na temat zjawiska relaksacji

Kiedy makroskopowy układ będący w równowadze termodynamicznej zostaje zakłócony i odchylony od tego stanu, pojawiają się pewne siły termodynamiczne, które powodują powrót układu do równowagi termodynamicznej. Siła termodynamiczna jest zawsze zmienną intensywną, a sprzężone przemieszczenie jest zawsze zmienną ekstensywną. Proces ten nazywa się relaksacją. W najprostszym przypadku zjawisko relaksacji opisuje się liniowym równaniem różniczkowym pierwszego rzędu:

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{\tau} (\xi - \xi_0)$$

gdzie  $\xi$  jest zmienną zależną charakteryzującą chwilowy stan układu,  $\xi_0$  jest jej wartością odpowiadającą równowadze termodynamicznej, a  $\tau$  jest parametrem o wymiarze czasu, zwanym czasem relaksacji, charakteryzującym szybkość dochodzenia do równowagi. Równoważna postać równania relaksacji to:

$$\frac{d\Delta\xi}{dt} = -\frac{1}{\tau} \Delta\xi$$

Wartość równowagi parametru stanu  $\xi_0$  może sama zmieniać się w czasie. Sytuację tę oznaczamy symbolem  $\xi^0$ . W takiej sytuacji równanie relaksacji przyjmuje postać:

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{\tau}(\xi - \xi^0)$$

Istnieją dwa rodzaje zależności  $\xi^0$  od czasu stosowane w metodach spektroskopii relaksacyjnej. Pierwszym z nich jest zmiana skokowa w pewnej chwili:

$$\xi^0(t) = \begin{cases} \xi_1 & \text{for } t < 0 \\ \xi_2 & \text{for } t \geq 0 \end{cases}$$

z następującym rozwiązaniem równania relaksacji:

$$\xi(t) = \xi_2 + (\xi_1 - \xi_2) \cdot \exp(-t/\tau)$$

$$\Delta \xi(t) = \Delta \xi_0 \cdot \exp(-t/\tau)$$

Przykłady: skok T, skok E, skok ciśnienia, skok stężenia, skok pH. Są to tak zwane metody przejściowe.

**Drugi rodzaj zależności to zależność harmoniczna:**

$$\xi^o(t) = \xi_{\max}^o \cdot \exp(i\omega t)$$

**Wykorzystano tu wzór Eulera:**

$$e^{i\phi} = \cos \phi + i \sin \phi$$

**Richard Feynman (1918-1988), amerykański fizyk teoretyczny, nazwał to równanie „naszym klejnotem” i „najbardziej niewzysłowionym w matematyce”.**

**Gdy  $\phi = \omega t$ , to pochodna wyrażenia takiego jak  $A \exp(i\omega t)$  względem czasu daje:**

$$\frac{d}{dt} (A \exp(i\omega t)) = i\omega A \exp(i\omega t)$$

Dlatego możemy napisać równanie relaksacji:

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{\tau} (\xi - \xi^0)$$

w postaci algebraicznej:

$$i\omega\tau \cdot \xi = -\xi + \xi^0$$

Ponieważ  $\xi^0(t)$  jest proporcjonalne do  $\exp(i\omega t)$  [ $\xi^0(t) = \xi_{\max}^0 \cdot \exp(i\omega t)$ ], możemy zapisać:

$$\xi(t) = \frac{\xi_{\max}^0 \cdot \exp(i\omega t)}{1 + i\omega\tau} \equiv A_{\xi} \cdot \exp(i\omega t)$$

co oznacza, że zmiany  $\xi(t)$  są przesunięte w fazie względem zmian  $\xi^0(t)$ . Wartości bezwzględne amplitudy zmiany  $\xi(t)$  w odpowiedzi na zmianę  $\xi^0(t)$ :

$$|A_{\xi}| = \frac{\xi_{\max}^0}{(1 + \omega^2 \tau^2)^{1/2}}$$

zmniejszają się monotonicznie od  $\xi_{\max}^0$  dla niskich częstotliwości do zera dla wysokich częstotliwości zmian.

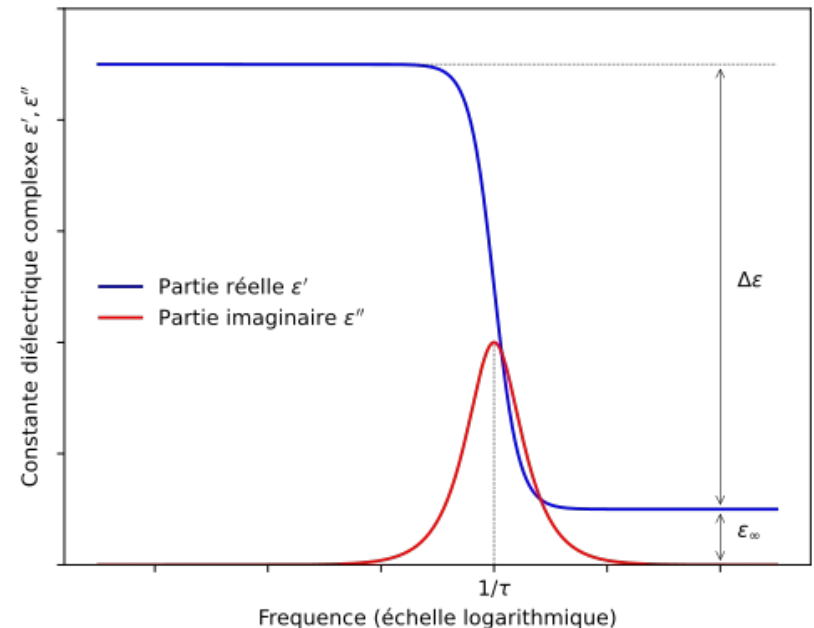
Przykłady: ultradźwiękowa spektroskopia relaksacyjna, spektroskopia relaksacyjna dielektryczna. Są to tzw. metody stacjonarne.

Rozwiązanie równania relaksacji dla harmonicznej zależności  $\xi^o(t)$  od czasu ma postać:

$$\xi(t) = \frac{\xi_{\max}^o \cdot \exp(i\omega t)}{1 + \omega^2 \tau^2} - \frac{i\omega\tau \xi_{\max}^o \cdot \exp(i\omega t)}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

Część rzeczywista pierwszego wyrazu po prawej stronie jest proporcjonalna do  $\cos(\omega t)$ , natomiast część rzeczywista drugiego wyrazu jest proporcjonalna do  $\sin(\omega t)$ . Zatem pierwszy wyraz odpowiada zmianom zachodzącym w fazie wraz ze zmianą  $\xi^o(t)$ , a drugi odpowiada zmianom przesuniętym w fazie o  $90^\circ$ .

Warunek  $\omega\tau=1$  odpowiada punktowi przegięcia w zależności częstotliwościowej części rzeczywistej pierwszego wyrazu i maksimum w zależności częstotliwościowej części rzeczywistej drugiego wyrazu. Odpowiada to częstotliwościowej zależności takich właściwości jak prędkość dźwięku i tłumienie dźwięku na jednostkę długości fali, czy stała dielektryczna i rozpraszanie energii pola elektrycznego w ośrodku.



## Relaksacja chemiczna po nagłej zmianie T lub p

$$\xi^o(t) = \begin{cases} \xi_1 & \text{dla } t < 0 \\ \xi_2 & \text{dla } t \geq 0 \end{cases} \quad \xi(t) = \xi_2 + (\xi_1 - \xi_2) \cdot \exp(-t/\tau)$$

$$\Delta \xi \equiv \xi(t) - \xi_2 = (\xi_1 - \xi_2) \cdot \exp(-t/\tau) = \Delta \xi_o \cdot \exp(-t/\tau)$$

Dla skoku T:

$$\Delta \xi_o = \frac{\partial \xi}{\partial T} \Delta T = \left( \frac{\partial \xi}{\partial \ln K} \right) \left( \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right) \Delta T$$

Dla skoku p:

$$\Delta \xi_o = \frac{\partial \xi}{\partial p} \Delta p = \left( \frac{\partial \xi}{\partial \ln K} \right) \left( \frac{\partial \ln K}{\partial p} \right) \Delta p$$

$$\left( \frac{\partial \xi}{\partial \ln K} \right)$$

**należy określić odrębnie dla każdego zakładanego mechanizmu reakcji**

**Wyznaczenie**  $\left(\frac{\partial \ln K}{\partial X}\right)$ , gdzie  $X=T,p$

$$\ln K = -\frac{\Delta G^\ominus}{RT} = -\frac{1}{R} \sum_{j=1}^r \nu_j \frac{\mu_j^\ominus}{T} \left( = -\frac{\Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus}{RT} \right)$$

$$-\left(\frac{\partial \mu_j^\ominus(T,p)}{\partial T}\right)_{p,N_j} = S_j^\ominus \quad \left(\frac{\partial \mu_j^\ominus(T,p)}{\partial p}\right)_{T,N_j} = V_j^\ominus \quad dG = -SdT + Vdp + \sum_{j=1}^r \mu_j dN_j$$

$$\left(\frac{\partial \frac{\mu_j^\ominus}{T}}{\partial T}\right)_{p,N_j} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \mu_j^\ominus(T,p)}{\partial T}\right)_{p,N_j} + \mu_j^\ominus \left(\frac{\partial \frac{1}{T}}{\partial T}\right)_{p,N_j} = -\frac{S_j^\ominus}{T} - \frac{\mu_j^\ominus}{T^2} = -\frac{TS_j^\ominus + \mu_j^\ominus}{T^2}$$

$$\left(\frac{\partial \frac{\mu_j^\ominus}{T}}{\partial p}\right)_{T,N_j} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \mu_j^\ominus(T,p)}{\partial p}\right)_{T,N_j} = \frac{V_j^\ominus}{T}$$



$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = -\frac{1}{R} \sum_{j=1}^r \nu_j \left( -\frac{TS_j^\ominus + \mu_j^\ominus}{T^2} \right) = \frac{1}{RT^2} (T\Delta S^\ominus + \Delta G^\ominus) = \frac{\Delta H^\ominus}{RT^2}$$

$$\frac{\partial \ln K}{\partial p} = -\frac{1}{R} \sum_{j=1}^r \nu_j \left( \frac{V_j^\ominus}{T} \right) = -\frac{\Delta V^\ominus}{RT}$$

$$\left( \frac{\partial \ln K}{\partial X} \right) = \frac{1}{K} \left( \frac{\partial K}{\partial X} \right) \approx \frac{1}{K} \frac{\Delta K}{\Delta X} \Rightarrow \frac{\Delta K}{K} = \left( \frac{\partial \ln K}{\partial X} \right) \Delta X$$

dla skoku temperatury:

$$\frac{\Delta K}{K} = \frac{\Delta H^\ominus}{RT^2} \Delta T$$

dla skoku ciśnienia:

$$\frac{\Delta K}{K} = -\frac{\Delta V^\ominus}{RT} \Delta p$$

Dla skoku T

$$\Delta \xi(t) = \Delta \xi_0 \cdot \exp(-t/\tau)$$

$$\Delta \xi_0 = \frac{\partial \xi}{\partial T} \Delta T = \left( \frac{\partial \xi}{\partial \ln K} \right) \cdot \frac{\Delta H^\ominus}{RT^2} \cdot \Delta T$$

## Stałe szybkości i prędkość reakcji chemicznej

$$0 \stackrel{k_+}{\Leftrightarrow} \sum_{j=1}^r \nu_j M_j \stackrel{k_-}{\Leftrightarrow}$$

Szybkość reakcji określa się wzorem:

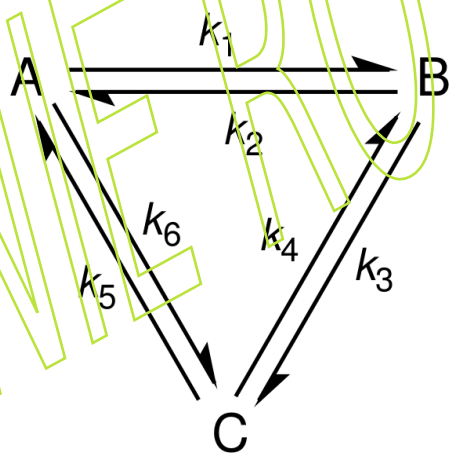
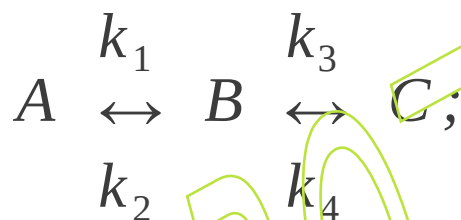
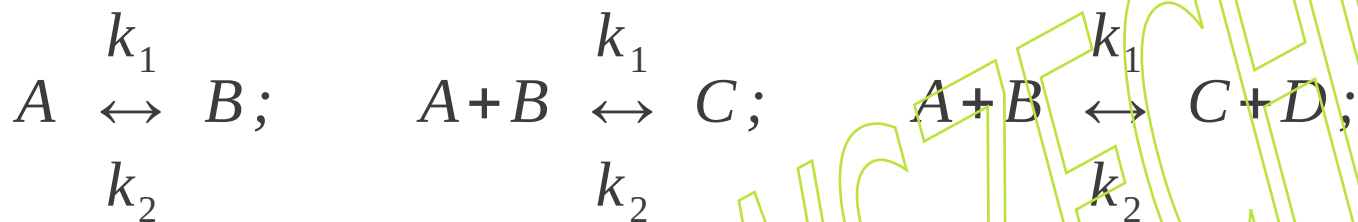
$$v \stackrel{\text{def}}{=} = \frac{1}{\nu_j} \frac{dc_j}{dt} = \frac{1}{\nu_j} \frac{d(N_j/V)}{dt}$$

Prędkość  $v$  to efekt netto reakcji wprost i odwrotnej:

$$v = v_+ - v_-; \quad v_+ = k_+ \prod_{j=1}^l c_j^{\nu_j}; \quad v_- = k_- \prod_{j=l+1}^r c_j^{\nu_j}$$

(założyliśmy, że pierwsze  $l$  rodzajów chemicznych to substraty)

Metody kinetyczne, w tym metody relaksacyjne, pozwalają określić rzeczywisty mechanizm reakcji chemicznej lub innego procesu molekularnego. Procesy molekularne, takie jak równowagi różnych konformacji czy tworzenie kompleksów bez tworzenia wiązań chemicznych, można opisać w sposób przypominający zapis reakcji chemicznych.



$$v_{uni} = k_{\alpha} [X] \equiv k_{\alpha} c_X;$$

$$v_{bi} = k_{\alpha} [X] \cdot [Y] \equiv k_{\alpha} c_X \cdot c_Y;$$

$$X, Y = \{A, B, C, D\};$$

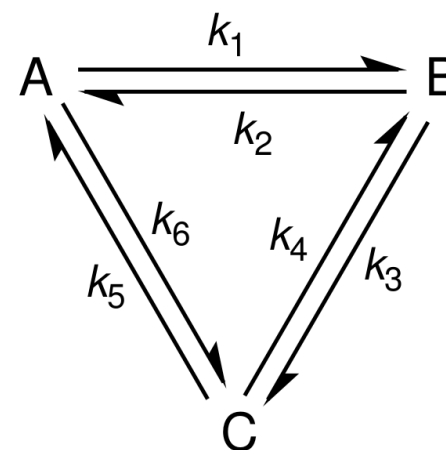
$$\alpha = \{1, 2, 3, 4, 5, 6\};$$

$$[X] \equiv c_X = N_x / V$$

**Zasada odwracalności mikroskopowej:** w przypadku układu znajdującego się w równowadze termodynamicznej zasada wymagałaby, aby nie tylko całkowita liczba cząsteczek opuszczających dany stan kwantowy w jednostce czasu była równa liczbie cząsteczek przybywających do tego stanu w jednostce czasu, ale także liczba cząsteczek opuszczających dany stan kwantowy w jednostce czasu jedną konkretną ścieżką będzie równa liczbie przybywającej przez odwrotność tej konkretnej ścieżki (R. C. Tolman, PNAS 1925, 11:436-439).

Początków zasady odwracalności mikroskopowej należy doszukiwać się w zasadzie równowagi szczegółowej, która z kolei wywodzi się z mechaniki statystycznej. ...Zasada mikroskopowej odwracalności... nie została udowodniona ani przetestowana w sposób bezpośredni, eksperymentalny (S. Chandrasekhar, Research on Chemical Intermediates, 17 (1992) 173-209)

$$\begin{aligned}
 k_1[\bar{A}] &= k_2[\bar{B}]; \\
 k_1[\bar{A}] \cdot [\bar{B}] &= k_2[\bar{C}]; \\
 k_1[\bar{A}] \cdot [\bar{B}] &= k_2[\bar{C}] \cdot [\bar{D}]; \\
 k_1[\bar{A}] &= k_2[\bar{B}] \quad \wedge \quad k_3[\bar{B}] = k_4[\bar{C}];
 \end{aligned}$$



$$k_1[\bar{A}] = k_2[\bar{B}] \quad \wedge \quad k_3[\bar{B}] = k_4[\bar{C}] \quad \wedge \quad k_5[\bar{C}] = k_6[\bar{A}];$$

## Amplituda relaksacyjna dla procesu: $A \rightleftharpoons B$

$$c_A + c_B = c_o; \quad \Delta c_A = -\Delta c_B; \quad c_A = c_o / (1 + K)$$

$$K = \frac{\bar{c}_B}{\bar{c}_A}; \quad \bar{c}_\alpha^i = \bar{c}_\alpha^f + \Delta c_\alpha^o; \quad K^i = K^f + \Delta K^o$$

$$\bar{c}_B^i = K^i \bar{c}_A^i \Rightarrow \bar{c}_B^f + \Delta c_B^o = (K^f + \Delta K^o) (\bar{c}_A^f + \Delta c_A^o)$$

$$\bar{c}_B^f - \Delta c_A^o = K^f \bar{c}_A^f + K^f \Delta c_A^o + \Delta K^o \bar{c}_A^f + \Delta K^o \Delta c_A^o$$

$$-\Delta c_A^o = K^f \Delta c_A^o + \Delta K^o \bar{c}_A^f$$

$$\Delta c_A^o = -\frac{\Delta K^o c_o}{(1 + K^f)^2} = -\frac{K^f c_o}{(1 + K^f)^2} \cdot \frac{\Delta H^\ominus}{RT^2} \Delta T$$

Porównajmy to z:  $\Delta \xi_o = \left( \frac{\partial \xi}{\partial \ln K} \right) \cdot \frac{\Delta H^\ominus}{RT^2} \Delta T$

## Amplituda relaksacyjna dla procesu: $A + B \rightleftharpoons C$

$$\Delta c_A = \Delta c_B = -\Delta c_C$$

$$K = \frac{\bar{c}_C}{\bar{c}_A \bar{c}_B}; \quad \bar{c}_\alpha^i = \bar{c}_\alpha^f + \Delta c_\alpha^o; \quad K^i = K^f + \Delta K^o$$

$$\bar{c}_C^i = K^i \bar{c}_A^i \bar{c}_B^i \Rightarrow \bar{c}_C^f + \Delta c_C^o = (K^f + \Delta K^o) (\bar{c}_A^f + \Delta c_A^o) (\bar{c}_B^f + \Delta c_B^o)$$

$$\bar{c}_C^f + \Delta c_C^o = (K^f + \Delta K^o) (\bar{c}_A^f - \Delta c_C^o) (\bar{c}_B^f - \Delta c_C^o)$$

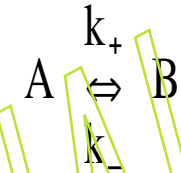
$$\bar{c}_C^f + \Delta c_C^o = K^f \bar{c}_A^f \bar{c}_B^f + \Delta K^o \bar{c}_A^f \bar{c}_B^f - K^f (\bar{c}_A^f + \bar{c}_B^f) \Delta c_C^o$$

$$\Delta c_C^o = \Delta K^o \bar{c}_A^f \bar{c}_B^f - K^f (\bar{c}_A^f + \bar{c}_B^f) \Delta c_C^o$$

$$\Delta c_C^o = \frac{\Delta K^o \bar{c}_A^f \bar{c}_B^f}{1 + K^f (\bar{c}_A^f + \bar{c}_B^f)} = \frac{K^f \bar{c}_A^f \bar{c}_B^f}{1 + K^f (\bar{c}_A^f + \bar{c}_B^f)} \cdot \frac{\Delta H^\ominus \Delta T}{RT^2}$$

Porównajmy to z:  $\Delta \xi_o = \left( \frac{\partial \xi}{\partial \ln K} \right) \cdot \frac{\Delta H^\ominus}{RT^2} \Delta T$

## Czas relaksacji dla procesu: $A \rightleftharpoons B$



$$\Delta c_A = -\Delta c_B; \quad c_x = \bar{c}_x + \Delta c_x; \quad X = A, B$$

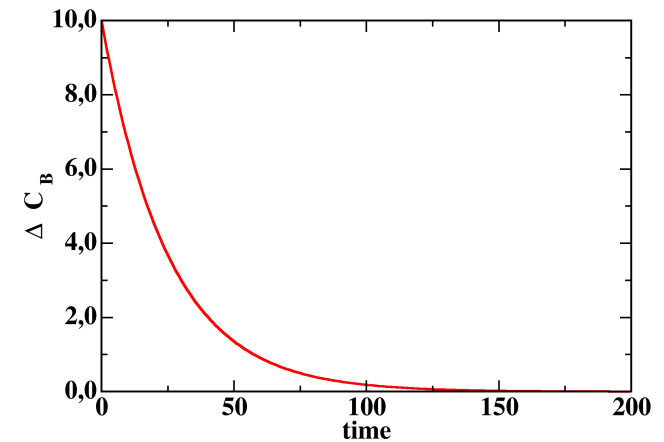
$$\frac{dc_B}{dt} = k_+ c_A - k_- c_B = k_+ (\bar{c}_A + \Delta c_A) - k_- (\bar{c}_B + \Delta c_B)$$

$$0 \equiv k_+ \bar{c}_A - k_- \bar{c}_B$$

$$\frac{dc_B}{dt} = \frac{d\Delta c_B}{dt} = -[k_+ + k_-] \Delta c_B$$

Czas relaksacji:

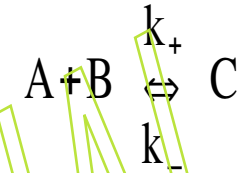
$$\frac{1}{\tau} = k_+ + k_-$$



dotychczasowe badania równowagowe pozwalają wyznaczyć stałą równowagi, a co za tym idzie otrzymujemy wartości stałych szybkości reakcji bezpośredniej i odwrotnej



## Czas relaksacji dla procesu: $A + B \rightleftharpoons C$



$$\Delta c_A = \Delta c_B = -\Delta c_C; \quad c_X = \bar{c}_X + \Delta c_X; \quad X = A, B, C$$

$$\frac{dc_C}{dt} = k_+ c_A c_B - k_- c_C = k_+ (\bar{c}_A + \Delta c_A) (\bar{c}_B + \Delta c_B) - k_- (\bar{c}_C + \Delta c_C)$$

$$0 \equiv k_+ \bar{c}_A \bar{c}_B - k_- \bar{c}_C$$

$$\frac{dc_C}{dt} = \frac{d\Delta c_C}{dt} = -[k_+ (\bar{c}_A + \bar{c}_B) + k_-] \Delta c_C$$

Czas relaksacji:

$$\frac{1}{\tau} = k_+ (\bar{c}_A + \bar{c}_B) + k_-$$

dotychczasowe badania równowagi pozwalają wyznaczyć stałą równowagi, a co za tym idzie otrzymujemy wartości stałych szybkości reakcji bezpośredniej i odwrotnej

## Czas relaksacji dla procesu dimeryzacji: $A + A \rightleftharpoons D$

$$\frac{1}{\tau} = 4k_+ \bar{c}_A + k_-$$

## Interpretacja Arrheniusa stałych szybkości reakcji jednocząsteczkowej $A \leftrightarrow B$

$$v_{ab} \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{dc_A}{dt} = k_{ab} \cdot c_A$$

Zakładając, że reakcji ulegają jedynie cząsteczki o energii wyższej od określonej wartości progowej, zadajemy pytanie, ile cząsteczek ma wystarczającą energię do reakcji:

$$\epsilon_n = nh\nu_o + \epsilon_o = nh\nu_o + \frac{h\nu_o}{2}; \quad \epsilon_a = \left(n_a + \frac{1}{2}\right)h\nu_o$$

$$N_a = N_o \sum_{n > n_a} p_n$$

$$p_n = \frac{\exp\left(-\frac{nh\nu_o + h\nu_o/2}{kT}\right)}{\sum_{k=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{kh\nu_o + h\nu_o/2}{kT}\right)} \equiv \frac{\exp\left(-\frac{nh\nu_o + h\nu_o/2}{kT}\right)}{Q}$$

$$\sum_{n=n_a+1}^{\infty} p_n = C \cdot \sum_{n=n_a+1}^{\infty} \exp\left(-\frac{nh\nu_o}{kT}\right) = C \cdot \sum_{m=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{(m+n_a)h\nu_o}{kT}\right)$$

$$C = \exp\left(-\frac{h\nu_o/2}{kT}\right) / Q$$

$$\begin{aligned} \sum_{n=n_a+1}^{\infty} p_n &= C \cdot \exp\left(-\frac{n_a h\nu_o}{kT}\right) \cdot \sum_{m=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{m h\nu_o}{kT}\right) \\ &= \exp\left(-\frac{(n_a + 1/2)h\nu_o}{kT}\right) \cdot \frac{\sum_{m=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{m h\nu_o}{kT}\right)}{\sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{n h\nu_o}{kT}\right)} \\ &= \exp\left(-\frac{(n_a + 1/2)h\nu_o}{kT}\right) \end{aligned}$$

Zatem liczba cząsteczek o energii wystarczającej do reakcji wynosi:

$$N_a = N_o \exp\left(-\frac{\epsilon_a}{k_B T}\right) \equiv N_o \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Zakładając, że wszystkie cząsteczki o energii co najmniej  $\epsilon_a$  ulegają reakcji, prędkość reakcji definiuje się jako:

$$v_{ab} = \frac{\frac{N_a/N_{Av}}{V}}{\frac{1}{v_o}} = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\epsilon_a}{k_B T}\right) \cdot C_A \equiv k_{ab} \cdot C_A$$

W ostatnim kroku, częstotliwość drgań molekularnych uzyskano z przyrównania:

Zatem:

$$h v_o = k_B T$$

$$k_{ab} = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\epsilon_a}{k_B T}\right)$$

$$\ln\left(\frac{k_{ab}}{k_B T/h}\right) = -\frac{E_a}{RT}$$