Úloha VI.4 ... nenasytný pavouk

4 body; průměr 2,36; řešilo 25 studentů

V tmavém koutě číhá pavouk, který právě polapil mouchu a postupně ji tráví za předpokladu, že trávení probíhá podle rovnice

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{AB} \xrightarrow{k_2} \mathrm{C} + \mathrm{B}\,,$$

kde A *je* muší substrát, B *jsou trávicí látky (neustále v dostatku) a* C *je produkt trávení.* AB *označuje nestabilní meziprodukt. Reakce je prvního řádu, tzn. rychlost je přímo úměrná koncentraci dané látky. Určete, za jak dlouho se pavouk vydá opět na lov, jestliže mu interoreceptory oznámí pocit hladu při poklesu koncentrace substrátu na* 10 % *původní hodnoty.*
Nápověda *Použijte aproximaci stacionárního stavu meziproduktu.*

Mirek vzpomínal na Běstvinu.

Ze zadané reakce sestavíme dvě rovnice:

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{C}}{\mathrm{d}\tau} = -\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{A}}{\mathrm{d}\tau} = k_2 c_\mathrm{AB}\,,$$

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{AB}}{\mathrm{d}\tau} = k_1 c_\mathrm{A} c_\mathrm{B} - k_{-1} c_\mathrm{AB} - k_2 c_\mathrm{AB} = 0\,.$$

První rovnice nám říká, že koncentrace produktu C je přímo úměrná rychlostní konstantě k_2 a koncentraci meziproduktu AB, z nějž C vzniká. Přírůstek C je zřejmě roven úbytku A. Druhá rovnice vychází z předpokladu, že se koncentrace meziproduktu v průběhu reakce ustálí, derivace c_AB tedy bude rovna nule. Člen $k_1 c_\mathrm{A} c_\mathrm{B}$ vyjadřuje nárůst koncentrace substrátu reakcí látek A a B, $-k_{-1} c_\mathrm{AB}$ představuje úbytek meziproduktu zpětnou reakcí a $-k_2 c_\mathrm{AB}$ označuje úbytek vlivem rozpadu na výsledný produkt C a enzym B.

Pokud si původní koncentraci trávicích látek označíme c_{B0}, můžeme jejich okamžitou koncentraci zapsat jako $c_\mathrm{B} = c_\mathrm{B0} - c_\mathrm{AB}$ (kolik enzymu ubude, tolik meziproduktu vznikne). Z druhé rovnice můžeme po dosazení vyjádřit

$$c_\mathrm{AB} = \frac{k_1 c_\mathrm{A} c_\mathrm{B0}}{k_{-1} + k_2 + k_1 c_\mathrm{A}}$$

a z první rovnice potom dostaneme

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{C}}{\mathrm{d}\tau} = \frac{k_2 c_\mathrm{B0} c_\mathrm{A}}{\frac{k_{-1}+k_2}{k_1} + c_\mathrm{A}}\,.$$

Zavedeme konstanty $v_\mathrm{max} = k_2 c_\mathrm{B0}$, která má význam maximální rychlosti tvorby produktu při maximální koncentraci enzymu, a $K = (k_{-1} + k_2)/k_1$. Úbytek koncentrace substrátu A označme x. Pro něj zřejmě platí $c_\mathrm{A} = c_\mathrm{A0} - x$ a z toho také

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{C}}{\mathrm{d}\tau} = \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}\tau}\,.$$

Užitím tohoto vztahu a dosazením zavedených konstant máme

$$\frac{K + c_\mathrm{A0} - x}{c_\mathrm{A0} - x}\,\mathrm{d}x = v_\mathrm{max}\,\mathrm{d}\tau\,.$$

Čas, za který klesne koncentrace A na 10 %, tj. $x = 0{,}9c_{\mathrm{A0}}$, dostaneme integrací

$$v_{\max}\tau = \int_0^{0{,}9c_{\mathrm{A0}}} \left(\frac{K}{c_{\mathrm{A0}} - x} + 1\right)\,\mathrm{d}x = K \ln\left(\frac{c_{\mathrm{A0}}}{c_{\mathrm{A0}} - 0{,}9c_{\mathrm{A0}}}\right) + 0{,}9c_{\mathrm{A0}}$$

a konečně

$$\tau = \frac{1}{v_{\max}}\left(K \ln 10 + 0{,}9c_{\mathrm{A0}}\right) .$$

Za účelem získání číselné hodnoty bychom museli odhadnout rychlostní konstanty, které se však měří experimentálně. Koncentrace reaktantů taktéž nelze dobře odhadnout, takže se musíme spokojit pouze s obecným výsledkem.

Komentáře k došlým řešením

Většina řešitelů správně sestavila rovnice, resp. soustavu rovnic pro popis chemických reakcí. Nejčastějším problémem byla chybná úvaha o koncentraci enzymu B. Některá řešení ji vůbec neuvažovali s tím, že je konstantní. To sice ano, po ustanovení rovnováhy platí

$$\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{B}}}{\mathrm{d}\tau} = 0\,,$$

ale tato konstantní hodnota nemusí být a není rovna počáteční koncentraci c_{B0}. Jak je napsáno v textu, v rovnováze se ustálí na hodnotě $c_{\mathrm{B}} = c_{\mathrm{B0}} - c_{\mathrm{AB}}$ (kolik enzymu ubude, tolik meziproduktu vznikne). Tato chyba se zpravidla objevila hned na začátku a táhla se celým řešením. V jejím důsledku byl ve výsledku pouze logaritmický člen, lineární se neobjevil. Zajímavou poznámku na vrub lineárního členu udělal Jakub Dolejší, který si všimnul, že vztah

$$-\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}\tau} = k_2 c_{\mathrm{AB}}$$

na první pohled naznačuje, že rychlost změny koncentrace bude konstantní, neb koncentrace meziproduktu je konstantní. Háček je v tom, že c_{AB} se sice skutečně s časem nemění, ale je závislá na c_{A}. Na to nesmíme zapomenout. Právě to vnáší do řešení onu exponencielu, potažmo logaritmus.

Tereza Steinhartová
`terkas@fykos.cz`

Fyzikální korespondenční seminář je organizován studenty MFF UK. Je zastřešen Oddělením pro vnější vztahy a propagaci MFF UK a podporován Ústavem teoretické fyziky MFF UK, jeho zaměstnanci a Jednotou českých matematiků a fyziků.

Toto dílo je šířeno pod licencí Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 Unported. Pro zobrazení kopie této licence, navštivte `http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/`.