

# **Chimica Fisica**

## Laurea Triennale

### Biologia molecolare



### **Cinetica chimica**

Dr. Laura Orian

Dipartimento di Scienze chimiche

Università degli Studi di Padova

Via Marzolo 1 35129 Padova

Tel. 0498275140

E-mail [laura.orian@unipd.it](mailto:laura.orian@unipd.it)



# Cinetica chimica

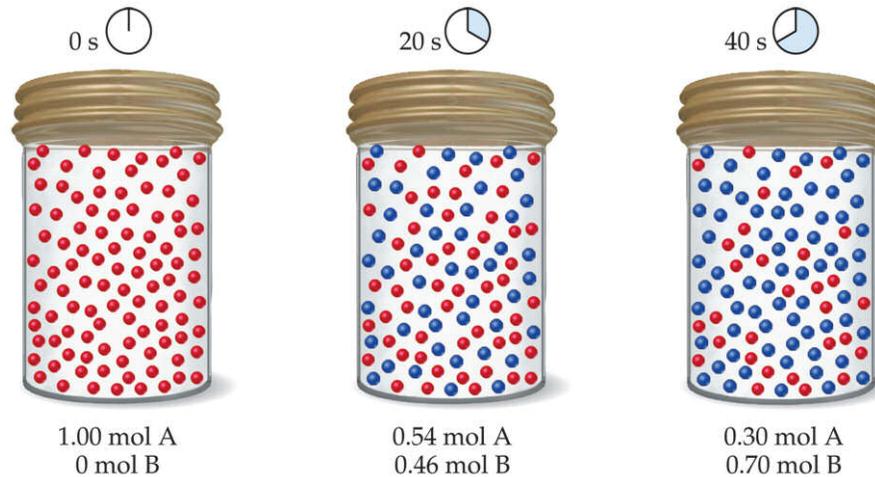
- Studia la velocità delle reazioni chimiche.
- Chiarisce il meccanismo di reazione, cioè come avviene esattamente la reazione.

<b>Velocità di reazione</b>	Misura della velocità di reazione
<b>Leggi cinetiche</b>	Come dipende la velocità dai reagenti?
<b>Leggi cinetiche integrate</b>	Come si calcolano il tempo per ottenere una certa quantità di prodotti o la quantità di reagenti rimasta?
<b>Tempo di dimezzamento</b>	In quanto tempo si consuma il 50% dei reagenti?
<b>Equazione di Arrhenius</b>	Dipendenza della costante cinetica da T
<b>Meccanismi</b>	Relazione tra la velocità di reazione e i processi molecolari.

# Fattori che influenzano la velocità di reazione

- **Concentrazioni dei reagenti**
  - Al crescere della concentrazione dei reagenti, aumenta la probabilità di collisione.
- **Temperatura**
  - Ad alta temperatura le molecole dei reagenti hanno una maggior energia cinetica, si muovono più velocemente e collidono più spesso e con più energia.
- **Catalizzatori**
  - Aumentano la velocità di reazione cambiando il meccanismo.

# Velocità di reazione



Le velocità di reazione si determinano misurando la variazione di concentrazione dei reagenti o prodotti in funzione del tempo.

$\Delta[A]$  vs  $\Delta t$

# Velocità di reazione

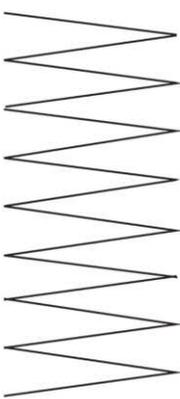


Time, $t$ (s)	$[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]$ M
0.0	0.1000
50.0	0.0905
100.0	0.0820
150.0	0.0741
200.0	0.0671
300.0	0.0549
400.0	0.0448
500.0	0.0368
800.0	0.0200
10,000	0

In questa reazione la concentrazione di cloruro di butile  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$  è stata misurata a vari tempi  $t$ .

# Velocità di reazione



Time, $t$ (s)	$[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]$ (M)	Velocità media, M/s	
0.0	0.1000		$1.9 \times 10^{-4}$
50.0	0.0905		$1.7 \times 10^{-4}$
100.0	0.0820		$1.6 \times 10^{-4}$
150.0	0.0741		$1.4 \times 10^{-4}$
200.0	0.0671		$1.22 \times 10^{-4}$
300.0	0.0549		$1.01 \times 10^{-4}$
400.0	0.0448		$0.80 \times 10^{-4}$
500.0	0.0368		$0.560 \times 10^{-4}$
800.0	0.0200		
10,000	0		

La **velocità media** di reazione è la variazione di concentrazione nell'intervallo di tempo.

$$\text{average rate} = \frac{\Delta [\text{C}_4\text{H}_9]}{\Delta t}$$

$$\text{average rate} = \frac{\Delta [\text{C}_4\text{H}_9]}{\Delta t} = \frac{0.1000 - 0.0905 \text{ M}}{50.0 - 0.0 \text{ s}}$$

# Velocità di reazione



Time, $t$ (s)	$[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]$ (M)	Average Rate (M/s)
0.0	0.1000	$1.9 \times 10^{-4}$
50.0	0.0905	$1.7 \times 10^{-4}$
100.0	0.0820	$1.6 \times 10^{-4}$
150.0	0.0741	$1.4 \times 10^{-4}$
200.0	0.0671	$1.22 \times 10^{-4}$
300.0	0.0549	$1.01 \times 10^{-4}$
400.0	0.0448	$0.80 \times 10^{-4}$
500.0	0.0368	$0.560 \times 10^{-4}$
800.0	0.0200	
10,000	0	

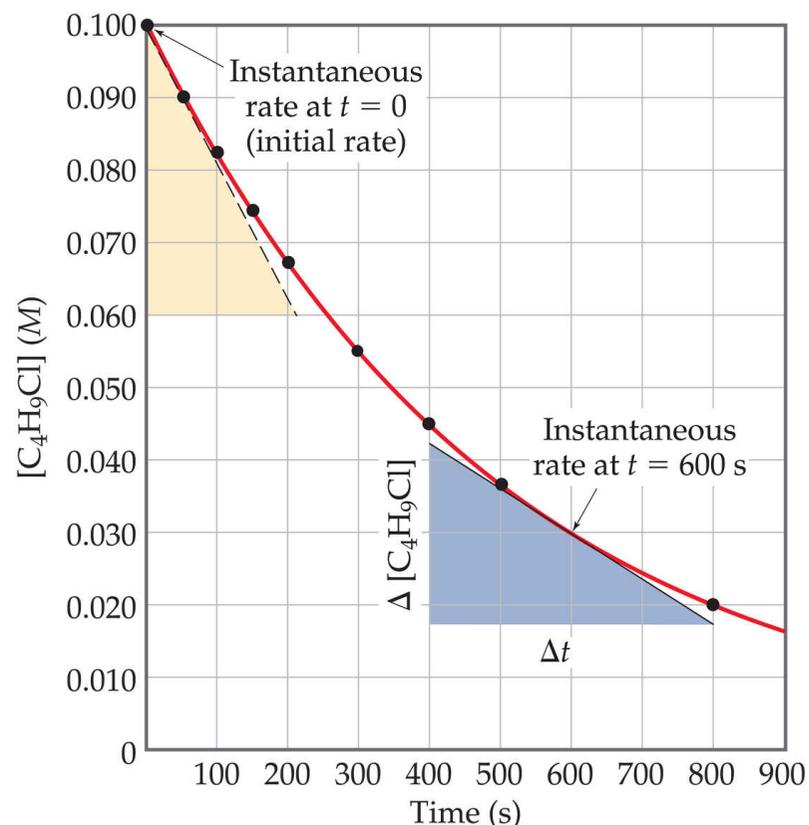
- La velocità media diminuisce al procedere della reazione
- Questo perchè diminuiscono le collisioni fra reagenti (la cui concentrazione diminuisce).

# Velocità di reazione



- Grafico concentrazione in funzione del tempo.
- La pendenza della tangente alla curva in un punto è la velocità istantanea a quel tempo.

$$\frac{\Delta [A]}{\Delta t} \Rightarrow \frac{d[A]}{dt}$$

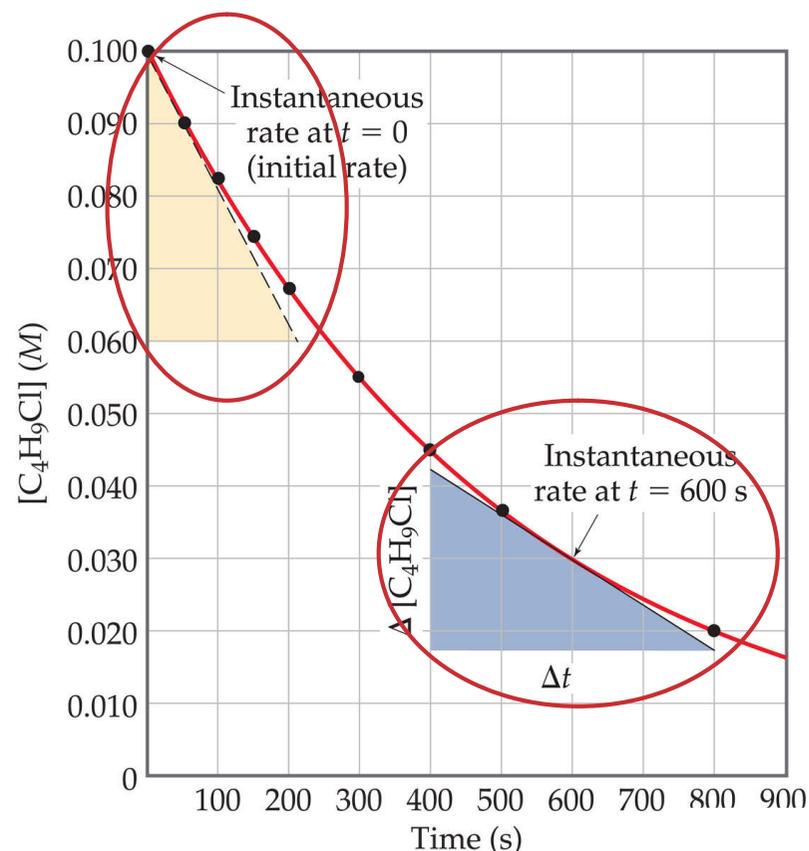


# Velocità di reazione



- La reazione rallenta col tempo perchè diminuisce la concentrazione dei reagenti.

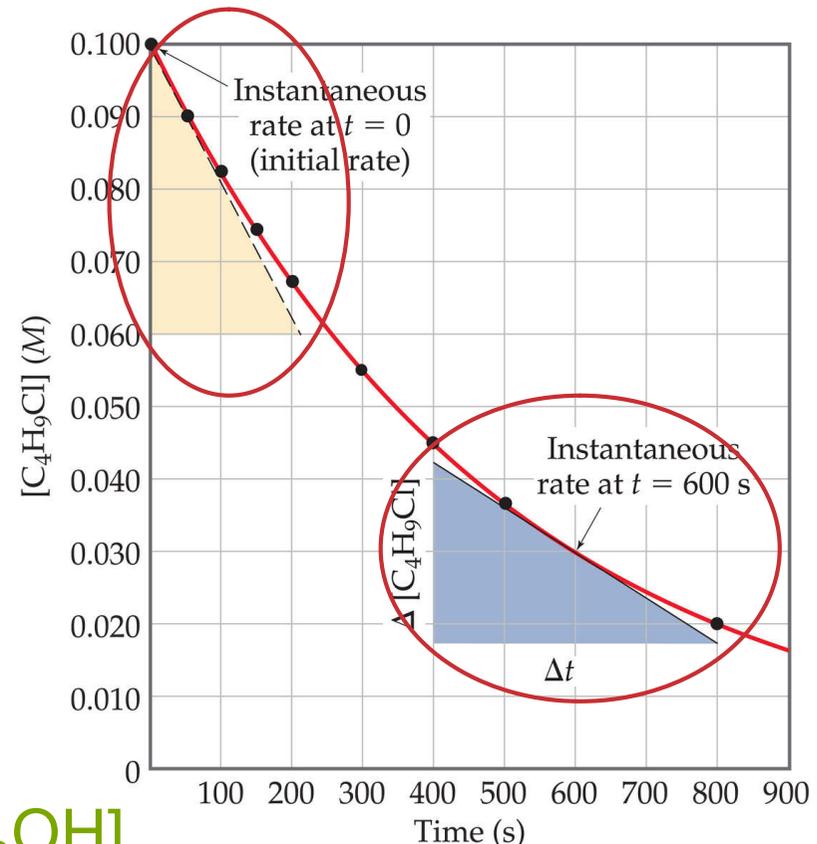
$$\frac{\Delta [A]}{\Delta t} \Rightarrow \frac{d[A]}{dt}$$



# Velocità di reazione e stechiometria



- In questa reazione il rapporto  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl} / \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  è 1:1.
- Perciò la velocità di consumo di  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$  è identica alla velocità di produzione di  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ .



$$\text{Velocità} = \frac{-\Delta[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}]}{\Delta t}$$

# Velocità di reazione e stechiometria

- E se rapporto non è 1:1?



- Viene prodotto solo 1/2 HI per ogni H<sub>2</sub> consumato.

$$\text{rate} = -\frac{\Delta [\text{H}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta [\text{HI}]}{\Delta t}$$

# Velocità di reazione e stechiometria

- In generale per la reazione



$$rate = -\frac{1}{a} \frac{\Delta [A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta [B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta [C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta [D]}{\Delta t}$$

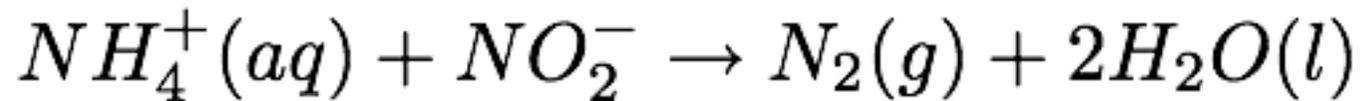
Reagenti (si consumano)      Prodotti (si formano)

# Velocità e concentrazione

- Ogni reazione ha la sua legge che esprime la sua velocità in funzione della concentrazione dei reagenti.
- Questa si chiama **legge cinetica**. Per determinare la legge cinetica si misura la velocità a diverse concentrazioni iniziali.

# Velocità e concentrazione

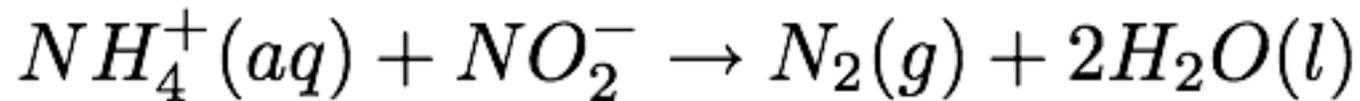
Experiment Number	Initial $\text{NH}_4^+$ Concentration (M)	Initial $\text{NO}_2^-$ Concentration (M)	Observed Initial Rate (M/s)
1	0.0100	0.200	$5.4 \times 10^{-7}$
2	0.0200	0.200	$10.8 \times 10^{-7}$
3	0.0400	0.200	$21.5 \times 10^{-7}$
4	0.0600	0.200	$32.3 \times 10^{-7}$
5	0.200	0.0202	$10.8 \times 10^{-7}$
6	0.200	0.0404	$21.6 \times 10^{-7}$
7	0.200	0.0606	$32.4 \times 10^{-7}$
8	0.200	0.0808	$43.3 \times 10^{-7}$



Confrontare i primi due esperimenti:  
quando  $[\text{NH}_4^+]$  **raddoppia**, la velocità iniziale **raddoppia**.

# Velocità e concentrazione

Experiment Number	Initial $\text{NH}_4^+$ Concentration (M)	Initial $\text{NO}_2^-$ Concentration (M)	Observed Initial Rate (M/s)
1	0.0100	0.200	$5.4 \times 10^{-7}$
2	0.0200	0.200	$10.8 \times 10^{-7}$
3	0.0400	0.200	$21.5 \times 10^{-7}$
4	0.0600	0.200	$32.3 \times 10^{-7}$
5	0.200	0.0202	$10.8 \times 10^{-7}$
6	0.200	0.0404	$21.6 \times 10^{-7}$
7	0.200	0.0606	$32.4 \times 10^{-7}$
8	0.200	0.0808	$43.3 \times 10^{-7}$



Confrontare gli esperimenti 5 e 6:  
quando  $[\text{NO}_2^-]$  raddoppia, la velocità iniziale raddoppia.

# Velocità e concentrazione

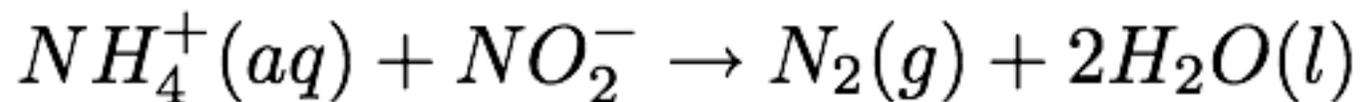
$$\text{rate} \propto [\text{NH}_4^+]$$

$$\text{rate} \propto [\text{NO}_2^-]$$

$$\text{rate} \propto [\text{NH}_4^+] [\text{NO}_2^-]$$

$$\text{rate} = k [\text{NH}_4^+] [\text{NO}_2^-]$$

Questa equazione si chiama **legge cinetica**, e  $k$  è la **costante cinetica**.



# Leggi cinetiche

- Una legge cinetica esprime la relazione tra la velocità di reazione e le concentrazioni dei reagenti.  
Per reagenti in fase gas si utilizza  $P_A$  invece di  $[A]$ .
- $k$  è una costante che ha un valore specifico per ciascuna reazione.
- Il valore di  $k$  si determina sperimentalmente.
- Il valore di  $k$  cambia con la temperatura.



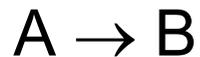
# Leggi cinetiche

- Gli esponenti indicano l'ordine di reazione rispetto a ciascun reagente.
- La reazione è del  
*Primo ordine* in  $[\text{NH}_4^+]$   
*Primo ordine* in  $[\text{NO}_2^-]$
- L'ordine globale di reazione è la somma degli esponenti dei reagenti.
- La reazione è complessivamente di *secondo ordine*

$$\text{rate} = k [\text{NH}_4^+]^1 [\text{NO}_2^-]^1$$

# Leggi cinetiche integrate

Consideriamo una semplice reazione del primo ordine:



$$rate = k [A] \quad \text{Forma differenziale: } -\frac{d[A]}{dt} = k [A]$$

Quanto A è rimasto al tempo  $t$ ? Integriamo:

$$-d[A] = k [A] dt$$

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

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

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

# Leggi cinetiche integrate

La forma integrata della legge cinetica di primo ordine:

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

Può essere riarrangiata come:

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

$[A]_0$  è la concentrazione iniziale di A ( $t=0$ ).

$[A]_t$  è la concentrazione di A al tempo  $t$ ,  
durante la reazione.

# Leggi cinetiche integrate

Lavorando sull'equazione...

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

$$\ln [A]_t - \ln [A]_0 = -kt$$

$$\ln [A]_t = -kt + \ln [A]_0$$

...è una retta!

$$y = mx + b$$

# Processi del primo ordine

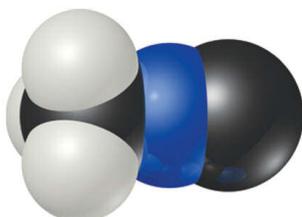
$$\ln [A]_t = -kt + \ln [A]_0$$

Se una reazione è del primo ordine, il grafico di  $\ln [A]_t$  vs.  $t$  è una retta con pendenza  $-k$ .

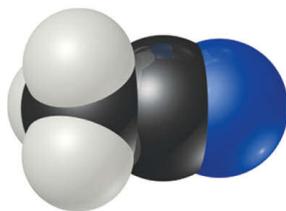
I grafici possono essere utilizzati per determinare l'ordine di reazione!

# Processi del primo ordine

Consideriamo la conversione di metilisonitrile in acetonitrile.



Methyl isonitrile



Acetonitrile



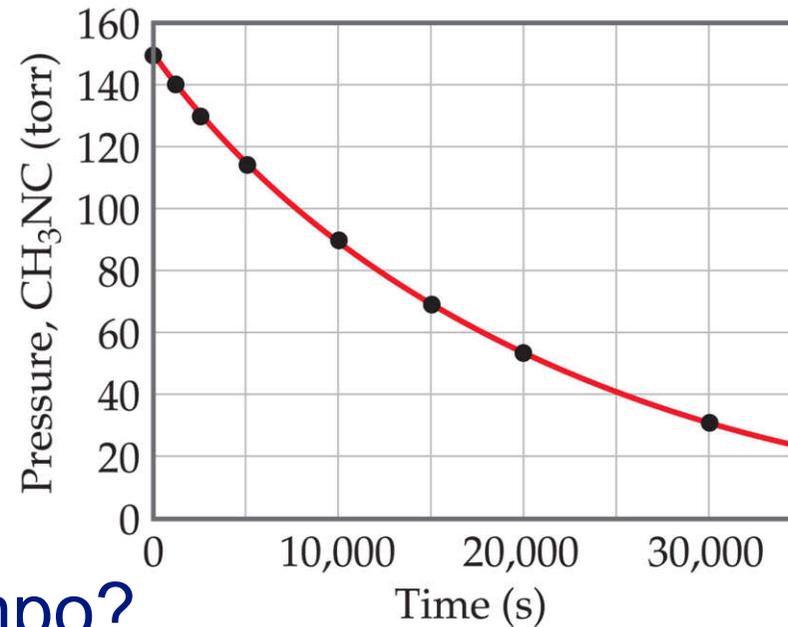
Come determiniamo l'ordine di reazione?

# Processi del primo ordine

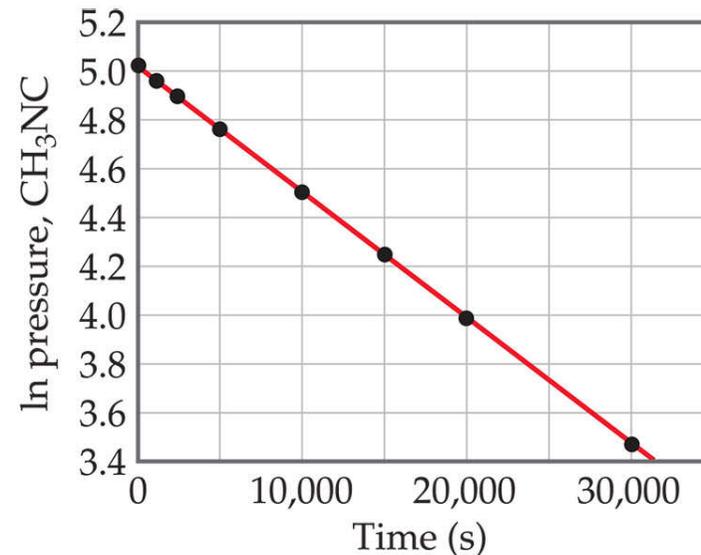
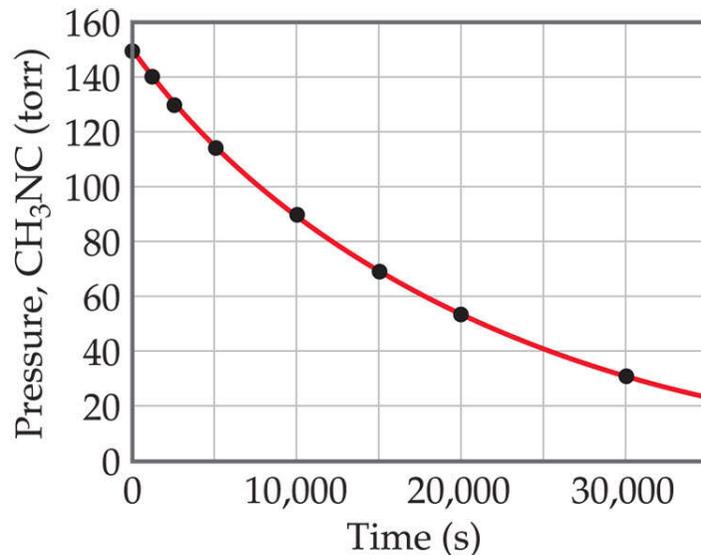


Dati raccolti a  
198.9 ° C.

Vale la relazione  
 $\text{rate} = k[\text{CH}_3\text{NC}]$   
in tutti gli intervalli di tempo?



# Processi del primo ordine



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

$$\ln [A]_t = -kt + \ln [A]_0$$

- Mettendo in grafico  $\ln P$  in funzione del tempo si ottiene una retta.
  - Il processo è del primo ordine.
  - $k$  è la pendenza negativa:  $5.1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .

# Processi del secondo ordine

Analogamente integrando la legge cinetica di un processo che è del secondo ordine nel reagente A:

$$rate = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

Riarrangiando e integrando:  $\frac{1}{[A]_t} = -kt + \frac{1}{[A]_0}$

È ancora una retta!  $y = mx + b$

# Processi del secondo ordine

$$\frac{1}{[A]_t} = -kt + \frac{1}{[A]_0}$$

Se un processo è del secondo ordine in A, il grafico  $1/[A]$  vs.  $t$  è una retta con pendenza negativa  $k$ .

Primo ordine:  $\ln [A]_t = -kt + \ln [A]_0$

Se una reazione è del primo ordine, il grafico di  $\ln [A]_t$  vs.  $t$  è una retta con pendenza  $-k$ .

# Determinazione dell'ordine di reazione

Consideriamo la decomposizione di  $\text{NO}_2$  at  $300^\circ \text{C}$



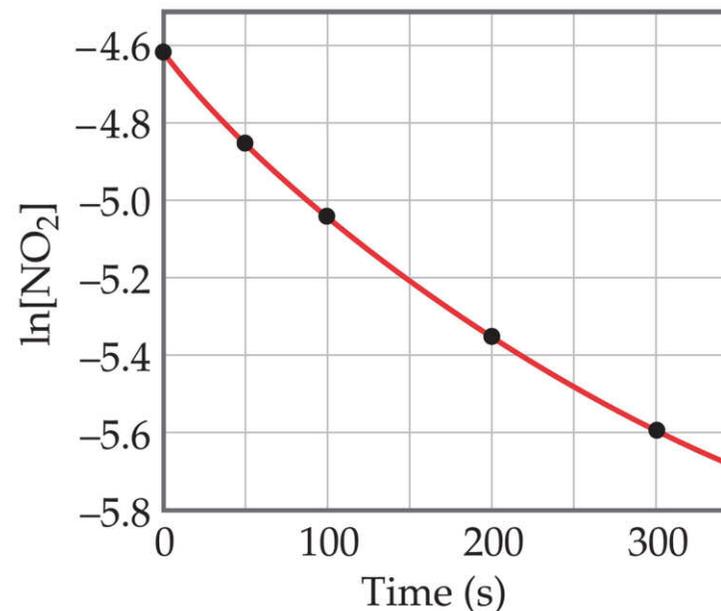
E questi dati:

Time (s)	$[\text{NO}_2], M$
0.0	0.01000
50.0	0.00787
100.0	0.00649
200.0	0.00481
300.0	0.00380

# Determinazione dell'ordine di reazione

Il grafico  $\ln [\text{NO}_2]$  vs.  $t$  è:

- Il grafico non è una retta pertanto il processo non è del primo ordine in  $[A]$ .

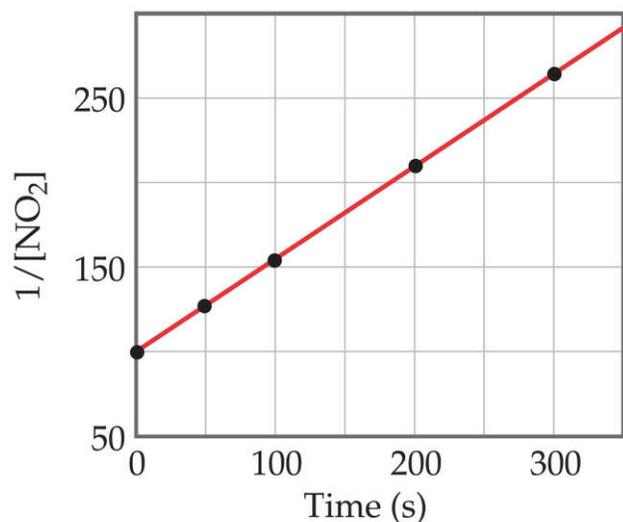


Non segue la legge:

$$\ln [A]_t = -kt + \ln [A]_0$$

Time (s)	[NO <sub>2</sub> ], M	ln [NO <sub>2</sub> ]
0.0	0.01000	-4.610
50.0	0.00787	-4.845
100.0	0.00649	-5.038
200.0	0.00481	-5.337
300.0	0.00380	-5.573

# Processi del secondo ordine



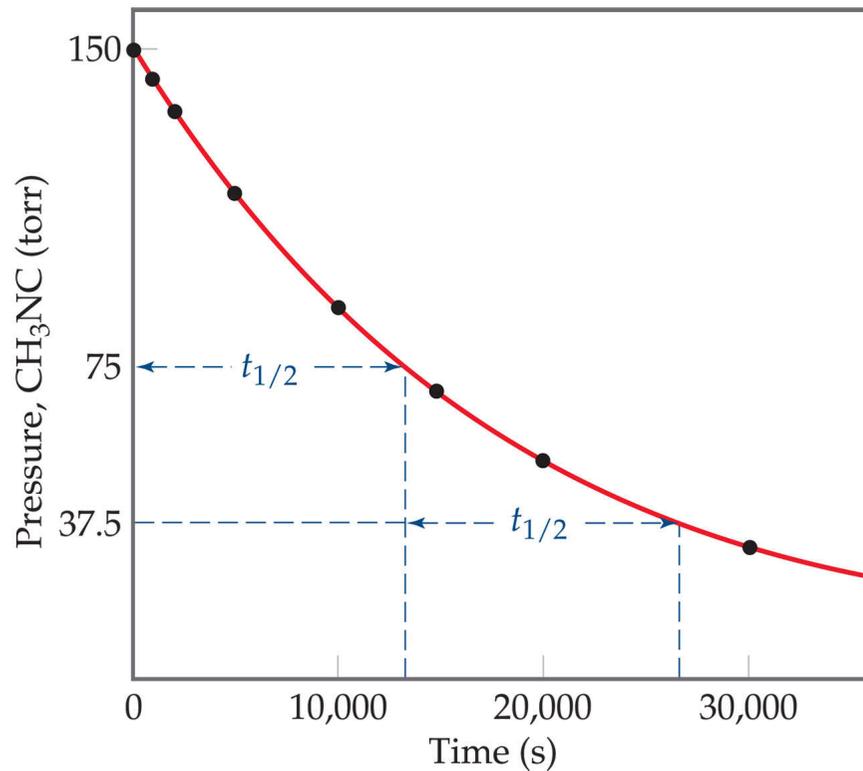
Il grafico  $1/[\text{NO}_2]$  vs.  $t$  è:

$$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

Time (s)	[NO <sub>2</sub> ], M	1/[NO <sub>2</sub> ]
0.0	0.01000	100
50.0	0.00787	127
100.0	0.00649	154
200.0	0.00481	208
300.0	0.00380	263

- Questa è una retta e pertanto la reazione è del secondo ordine in [NO<sub>2</sub>].

# Tempo di dimezzamento



- E' definito come il tempo necessario perche' si dimezzi la quantita' di un reagente.
- Poiche'  $[A]$  a  $t_{1/2}$  e' meta' di  $[A]$  iniziale,  
$$[A]_t = 0.5 [A]_0.$$

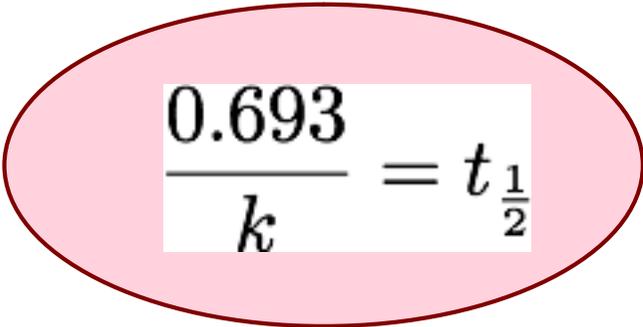
# Tempo di dimezzamento

Per un processo del primo ordine, impostiamo  $[A]_t = 0.5 [A]_0$  nella legge cinetica integrata:

$$\ln \frac{0.5 [A]_0}{[A]_0} = -kt_{\frac{1}{2}}$$

$$\ln(0.5) = -kt_{\frac{1}{2}}$$

$$\ln(2) = 0.693 = -kt_{\frac{1}{2}}$$


$$\frac{0.693}{k} = t_{\frac{1}{2}}$$

NOTA: Per un processo del primo ordine il tempo di dimezzamento non dipende da  $[A]_0$ .

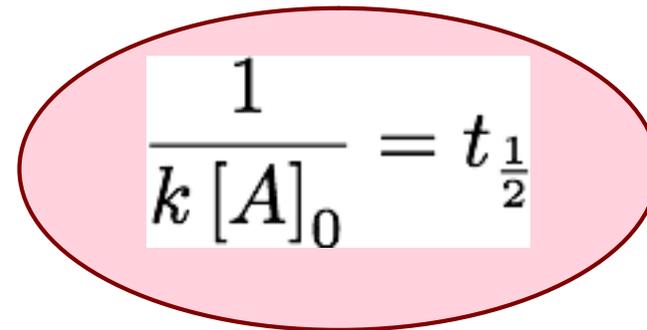
# Tempo di dimezzamento – secondo ordine

Per un processo del secondo ordine,  
impostiamo  $[A]_t = 0.5 [A]_0$ .

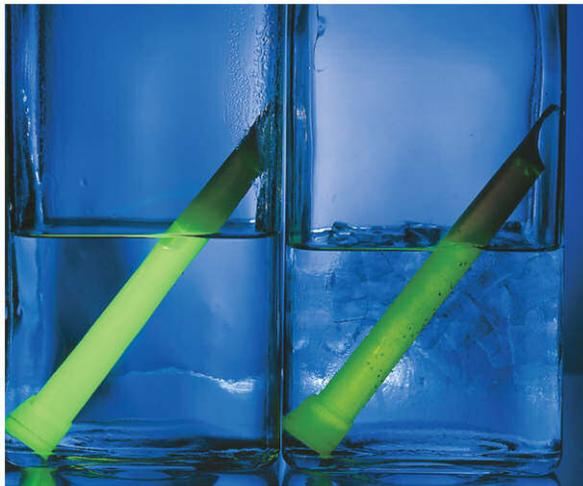
$$\frac{1}{0.5 [A]_0} = kt_{\frac{1}{2}} + \frac{1}{[A]_0}$$

$$\frac{2}{[A]_0} = kt_{\frac{1}{2}} + \frac{1}{[A]_0}$$

$$\frac{2}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = kt_{\frac{1}{2}}$$


$$\frac{1}{k [A]_0} = t_{\frac{1}{2}}$$

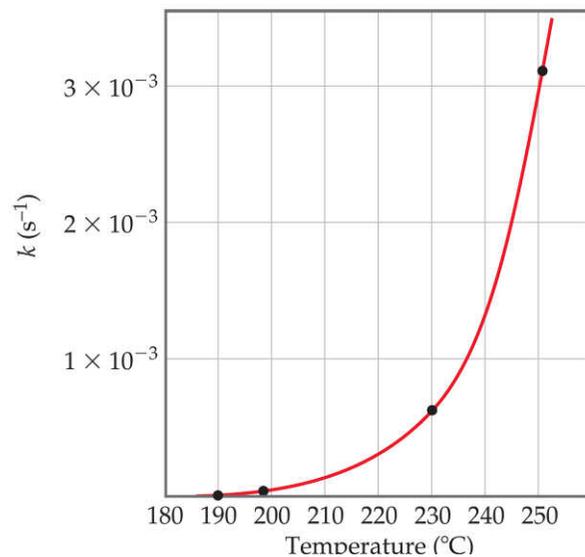
# Temperatura e velocità



Higher temperature

Lower temperature

- Generalmente la velocità di reazione aumenta con la temperatura.
- Questo perchè  $k$  dipende dalla temperatura.

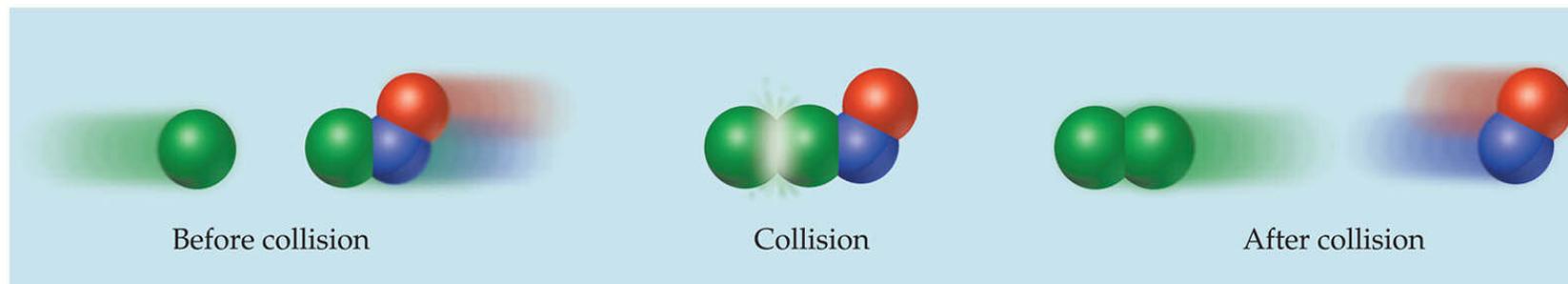


# Teoria delle collisioni

- In una reazione chimica si rompono alcuni legami e se formano di nuovi.
- Le molecole possono reagire solo a seguito di collisioni.

# Teoria delle collisioni

Inoltre le molecole devono scontrarsi con la corretta orientazione e con energia sufficiente per provocare la rottura di legami e la formazione di legami nuovi.



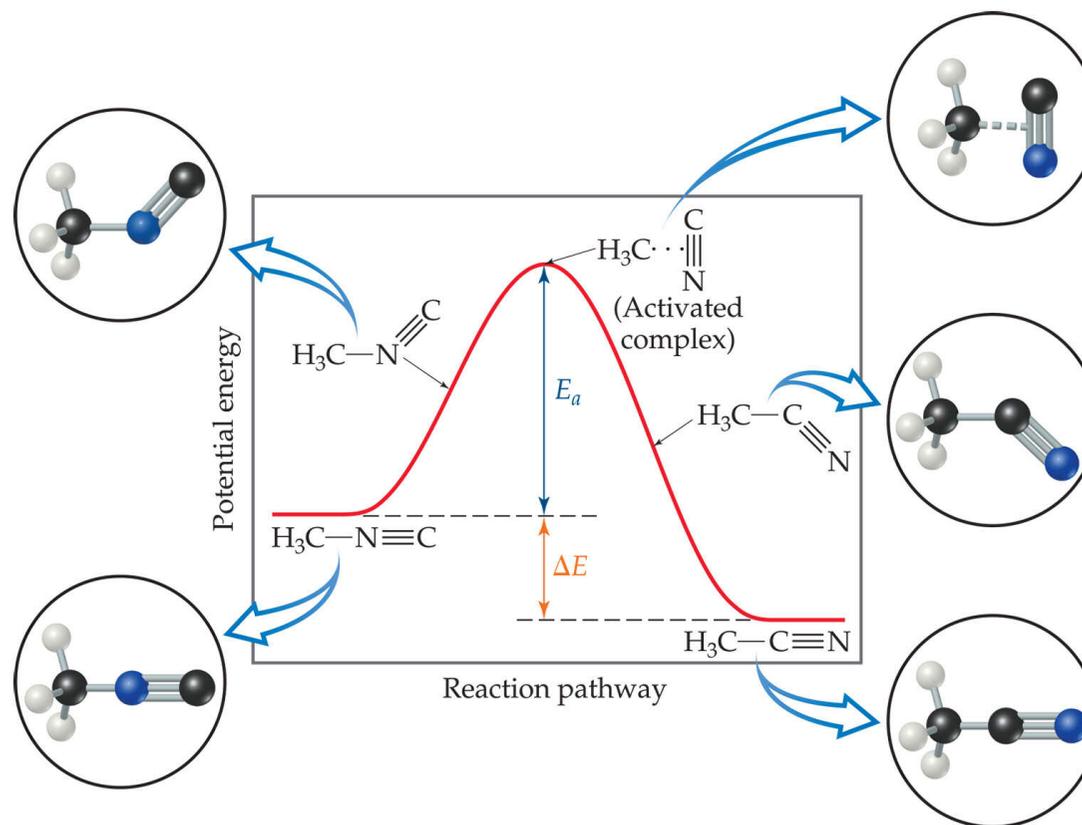
# Energia di attivazione

- In altre parole, c'è un minimo di energia necessario per la reazione: l'energia di attivazione,  $E_a$ .
- Proprio come una palla non può superare il dosso se non ha energia sufficiente, così una reazione non avviene se le molecole non possiedono energia sufficiente a superare la barriera di attivazione.



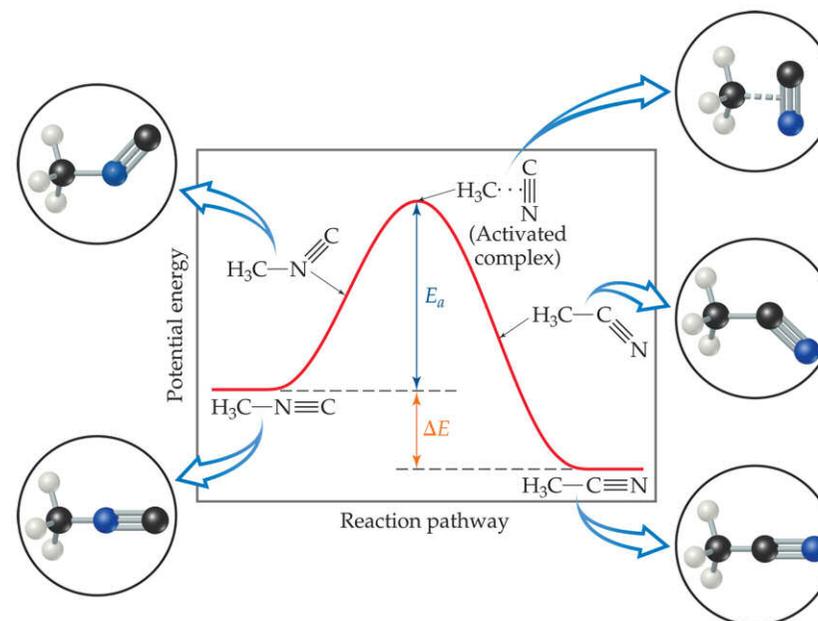
# Coordinate di reazione

E' utile visualizzare le variazioni di energia nel corso di un processo utilizzando un diagramma con la coordinata di reazione come quello riportato qui per il riarrangiamento del metilisonitrile.



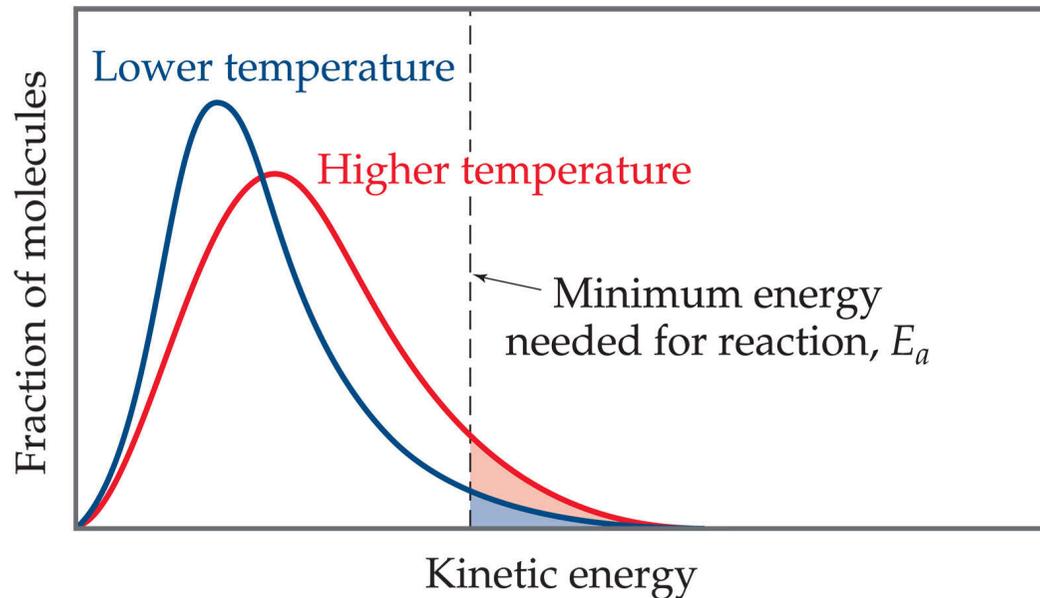
# Coordinate di reazione

- Mostra l'energia dei reagenti e dei prodotti (e quindi il  $\Delta E$ ).
- Il punto più alto del diagramma è lo stato di transizione.



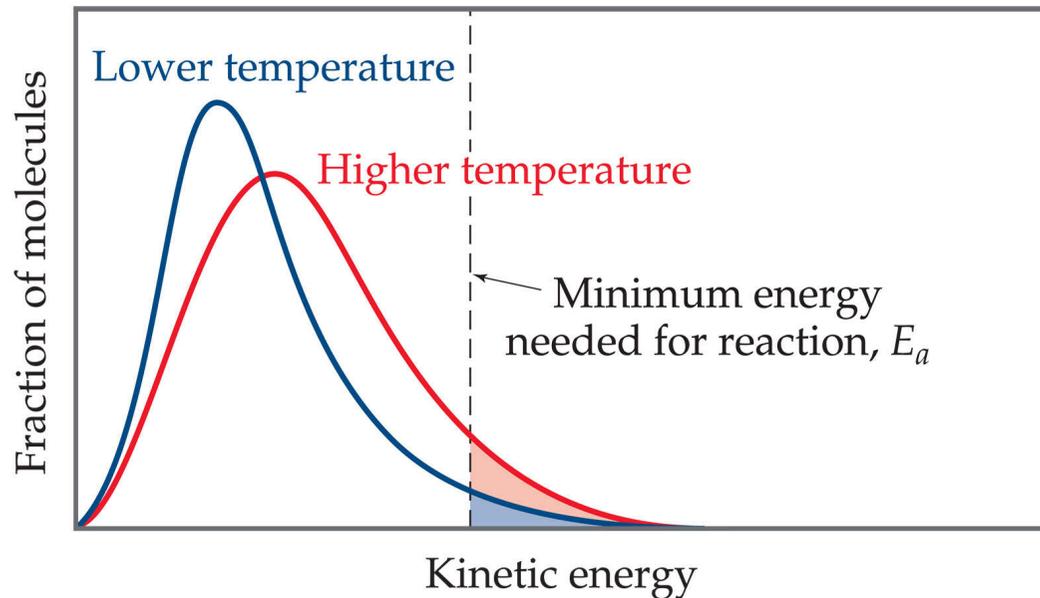
- La specie presente nello stato di transizione si chiama complesso attivato.
- La differenza di energia tra i reagenti e il complesso attivato si chiama energia di attivazione.

# Distribuzioni di Maxwell Boltzmann



- La temperatura è definita come una misura dell'energia cinetica media delle molecole in un campione.
- A qualunque temperatura c'è una distribuzione di energie cinetiche.

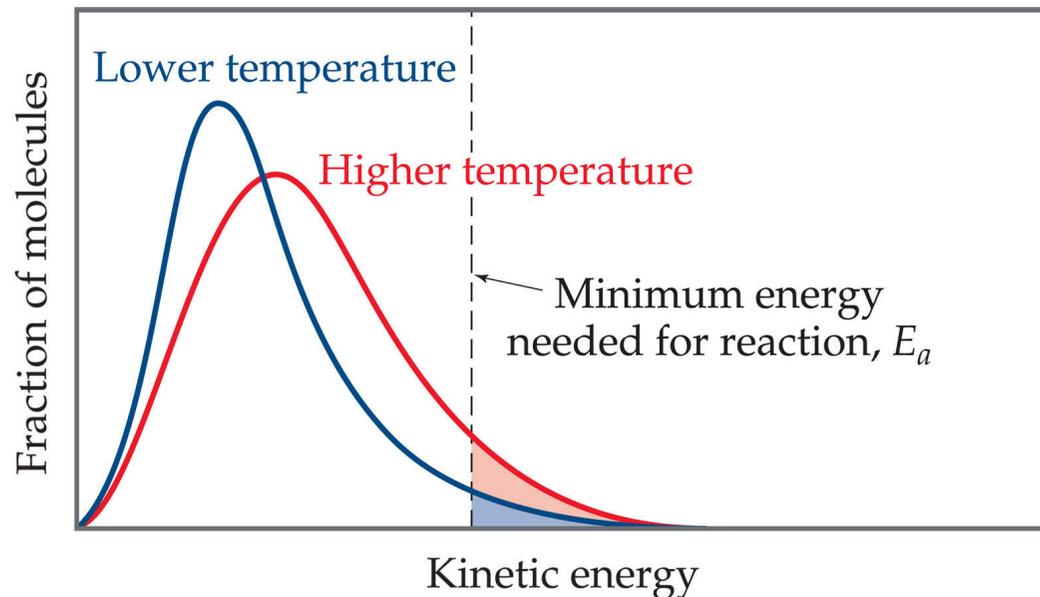
# Distribuzioni di Maxwell–Boltzmann



- All'aumentare della temperatura, la curva si appiattisce e allarga.
- Ciò significa che a temperature più alte una popolazione più grande di molecole ha energia maggiore.

# Distribuzioni di Maxwell–Boltzmann

- Se la linea tratteggiata rappresenta l'energia di attivazione, al crescere della temperatura aumenta anche la frazione di molecole che possono superare la barriera dell'energia di attivazione.



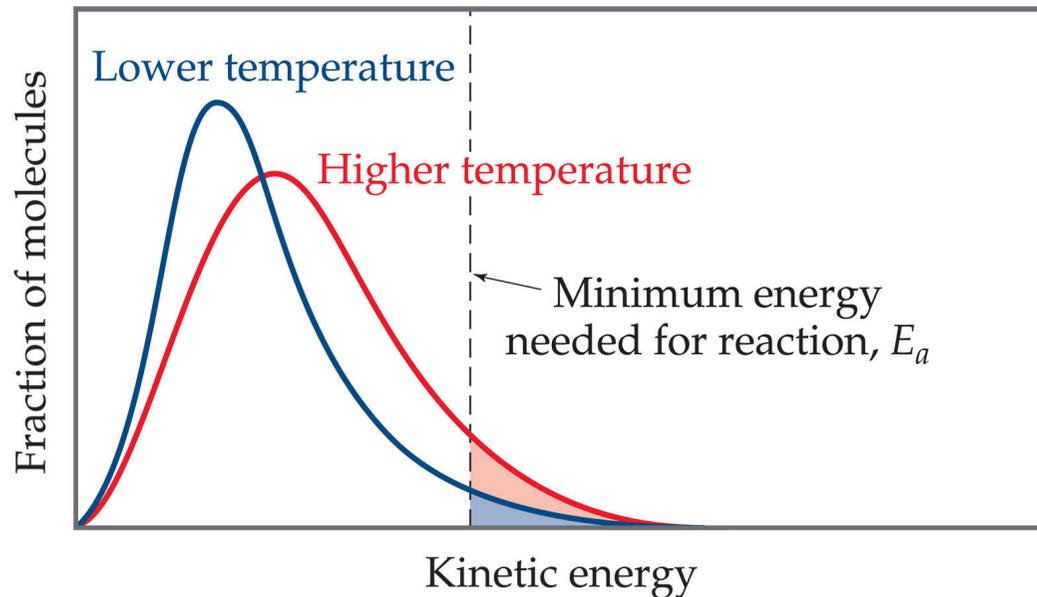
- Ne segue che aumenta la velocità di reazione.

# Distribuzioni di Maxwell–Boltzmann

La frazione di molecole si calcola con l'espressione:

$$f = e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

dove  $R$  è la costante dei gas e  $T$  la temperatura in Kelvin.



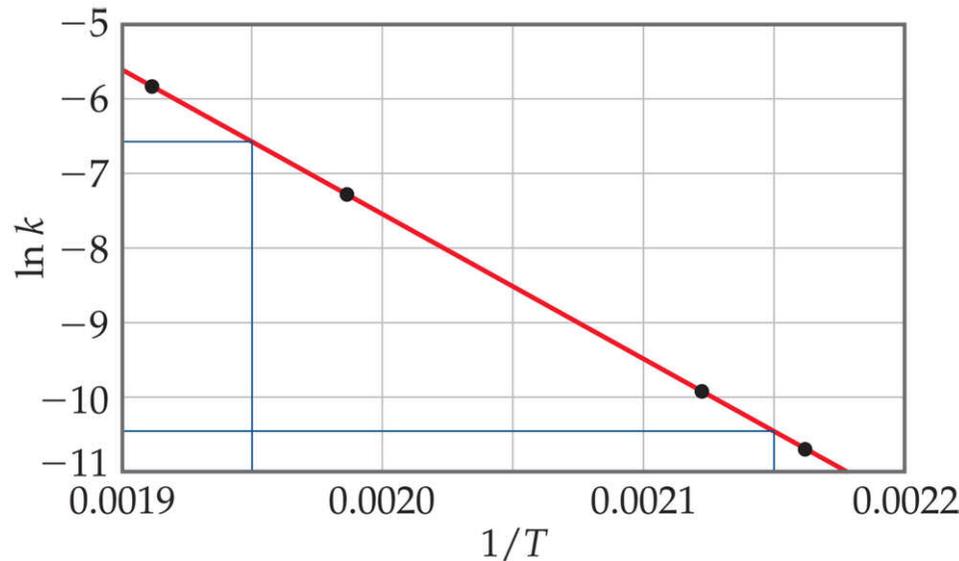
# Equazione di Arrhenius

Arrhenius ha sviluppato una relazione tra  $k$  ed  $E_a$ :

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

dove  $A$  è il fattore di frequenza, un numero che rappresenta la probabilità che ci siano collisioni efficaci per la reazione.

# Equazione di Arrhenius



Passando ai logaritmi, l'equazione diventa

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

$$y = mx + b$$

Quando  $k$  si determina sperimentalmente a diverse  $T$ ,  $E_a$  può essere calcolata dalla pendenza di un grafico di  $\ln k$  vs.  $1/T$ .

# Riassunto: Cinetica

	Primo ordine	Secondo ordine	Secondo ordine
Leggi cinetiche	$rate = -k [A]$	$rate = -k [A]^2$	$rate = -k [A] [B]$
Leggi cinetiche integrate	$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$	$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$	complicata
Tempo di dimezzamento	$\frac{0.693}{k} = t_{\frac{1}{2}}$	$\frac{1}{k [A]_0} = t_{\frac{1}{2}}$	complicata
$k(T)$	$\ln(k) = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$		

# Meccanismi di reazione

La sequenza di eventi che descrive i processi attraverso i quali i reagenti diventano prodotti viene chiamata **meccanismo di reazione**.

# Meccanismi di reazione

- Le reazioni possono essere a singolo stadio o multi-stadio.
- Ognuno dei processi si chiama reazione elementare o processo elementare.

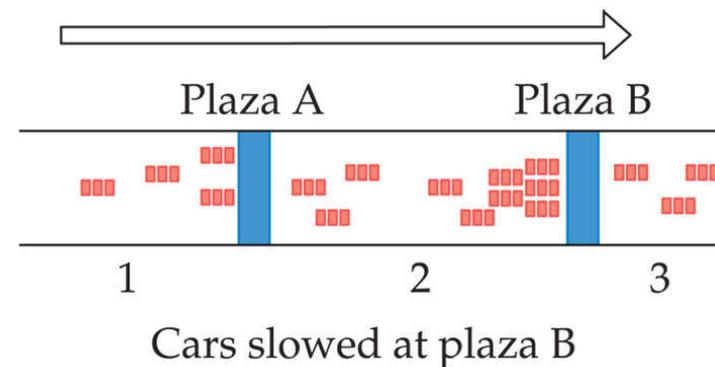
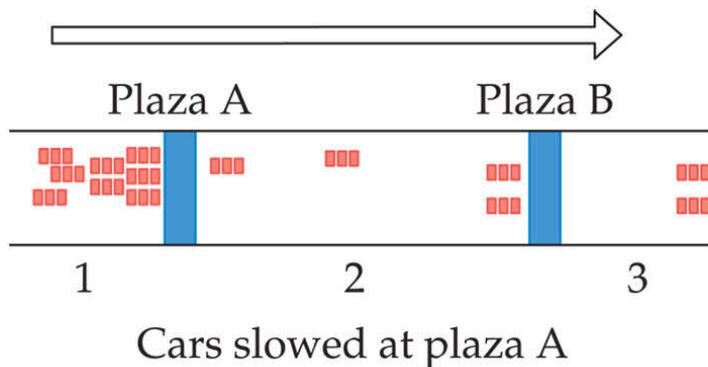
# Meccanismi di reazione

Molecularity	Elementary Reaction	Rate Law
<i>Unimolecular</i>	$A \longrightarrow \text{products}$	Rate = $k[A]$
<i>Bimolecular</i>	$A + A \longrightarrow \text{products}$	Rate = $k[A]^2$
<i>Bimolecular</i>	$A + B \longrightarrow \text{products}$	Rate = $k[A][B]$
<i>Termolecular</i>	$A + A + A \longrightarrow \text{products}$	Rate = $k[A]^3$
<i>Termolecular</i>	$A + A + B \longrightarrow \text{products}$	Rate = $k[A]^2[B]$
<i>Termolecular</i>	$A + B + C \longrightarrow \text{products}$	Rate = $k[A][B][C]$

- La molecolarità di un processo specifica quante molecole sono coinvolte nel processo.
- La legge cinetica di un processo elementare viene scritta per quello specifico processo.

# Meccanismi multistadio

- In un processo multistadio, uno dei processi elementari è più lento degli altri.
- La reazione complessiva non avviene più rapidamente di questo processo lento, chiamato **rate-determining step**.



# Processo lento iniziale



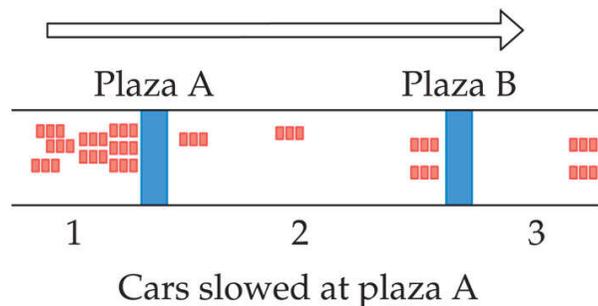
- Sperimentalmente la legge cinetica per questa reazione è

$$\text{Rate} = k [\text{NO}_2]^2$$

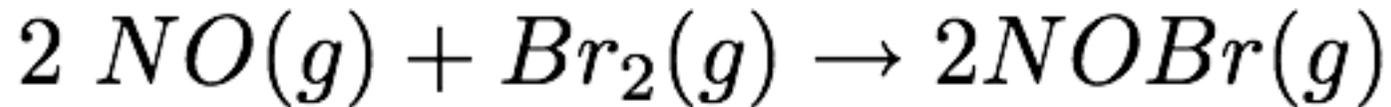
- CO è necessario per questa reazione, ma la velocità di reazione non dipende dalla sua concentrazione.
- Questo suggerisce che la reazione avviene in due stadi.

# Processo lento iniziale

- Un meccanismo proposto per questa reazione è  
Processo 1:  $\text{NO}_2 + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{NO}_3 + \text{NO}$  (lento)  
Processo 2:  $\text{NO}_3 + \text{CO} \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{CO}_2$  (veloce)
- L'intermedio  $\text{NO}_3$  viene consumato nel secondo processo.
- Poichè  $\text{CO}$  non è coinvolto nel processo lento, non compare nella legge cinetica.



## Processo iniziale veloce



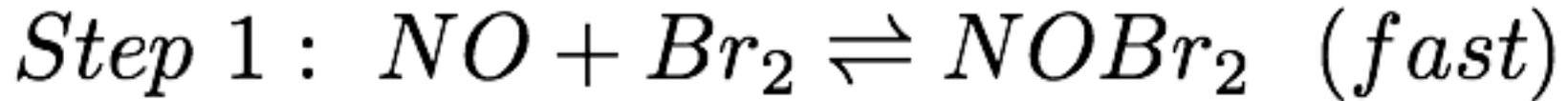
- La legge cinetica per questa reazione trovata sperimentalmente è

$$\text{rate} = k [\text{NO}]^2 [\text{Br}_2]$$

- Poichè I processi trimolecolari sono rari, questa legge velocità suggerisce un meccanismo a due stadi.

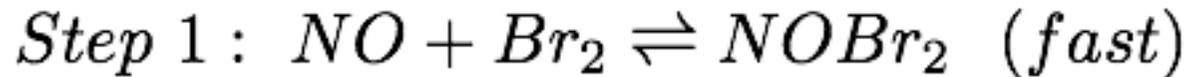
# Processo iniziale veloce

- Un meccanismo proposto è



Il processo 1 è un equilibrio e *include* le reazioni diretta e inversa.

# Processo iniziale veloce

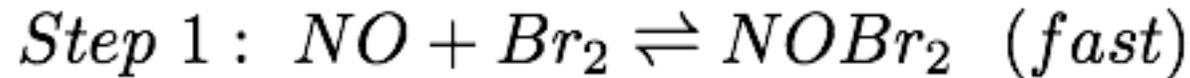


- La velocità della reazione complessiva dipende dalla velocità dello stadio lento.
- La legge cinetica per questo stadio sarebbe:

$$rate_2 = k_2 [NOBr_2] [NO]$$

- Ma come si trova  $[NOBr_2]$ ?

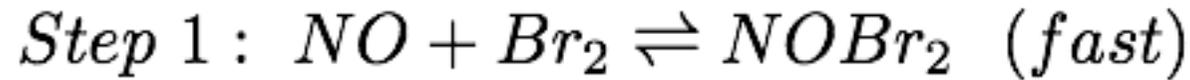
# Processo iniziale veloce



- $\text{NOBr}_2$  può reagire in due modi:
- Con  $\text{NO}$  per formare  $\text{NOBr}$ 
  - Per decomposizione per formare  $\text{NO}$  and  $\text{Br}_2$
- I reagenti e I prodotti del primo processo sono in equilibrio tra loro. Pertanto

$$\text{Velocità}_f = \text{Velocità}_r$$

# Processo iniziale veloce



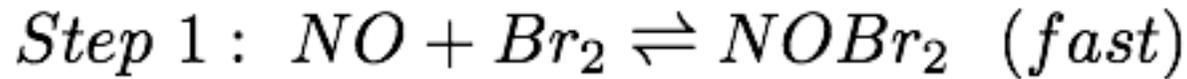
- Poichè  $\text{Velocità}_f = \text{Velocità}_r$ ,

$$k_1 [\text{NO}] [\text{Br}_2] = k_{-1} [\text{NOBr}_2]$$

Risolvendo per  $[\text{NOBr}_2]$  si ottiene

$$\frac{k_1}{k_{-1}} [\text{NO}] [\text{Br}_2] = [\text{NOBr}_2]$$

# Processo iniziale veloce

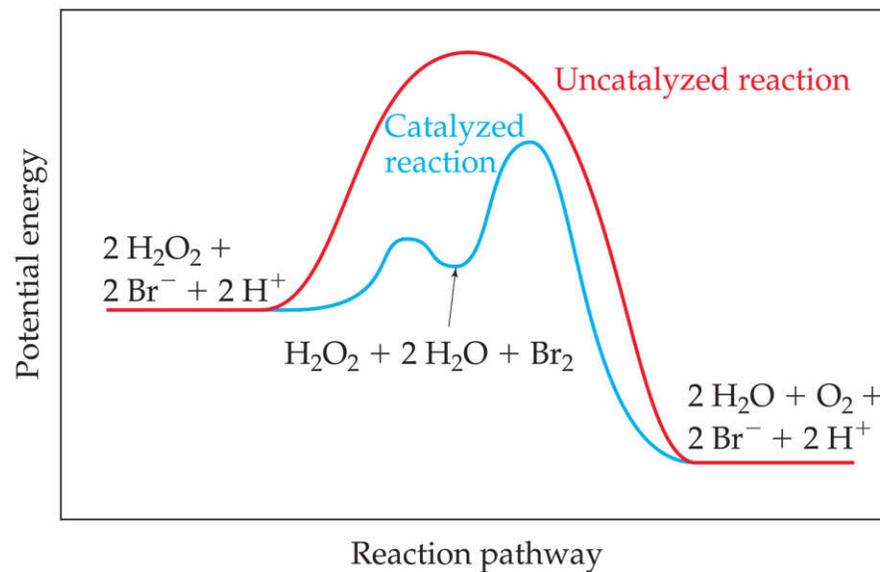


Sostituendo questa espressione per  $[NOBr_2]$  nella legge cinetica per il rate-determining step si ottiene:

$$\begin{aligned} \text{rate} &= \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} [NO] [Br_2] [NO] \\ &= \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} [NO]^2 [Br_2] \end{aligned}$$

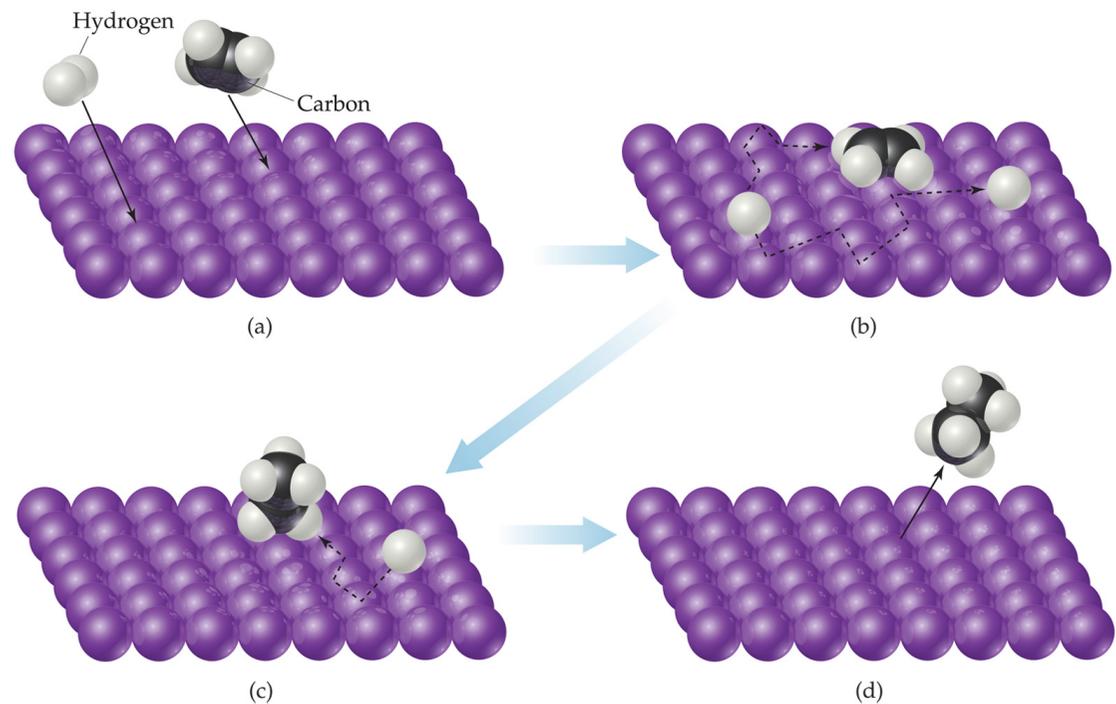
# Catalizzatori

- I catalizzatori aumentano la velocità di reazione facendo diminuire l'energia di attivazione.
- I catalizzatori modificano il meccanismo di reazione.



# Catalizzatori

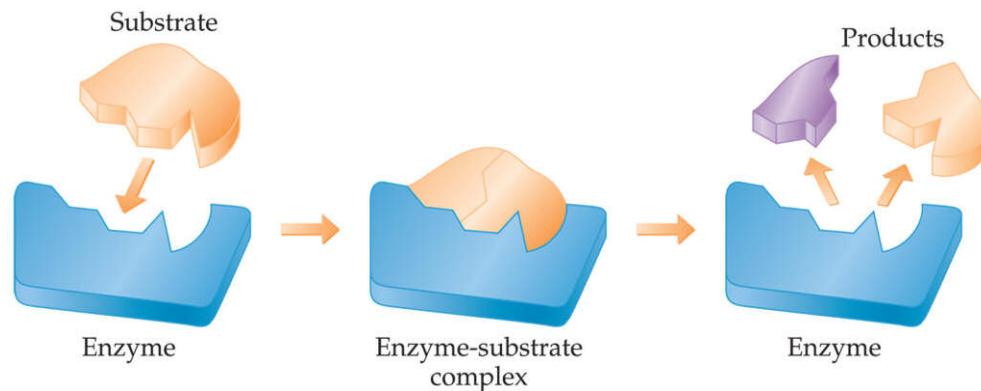
Uno dei modi in cui un catalizzatore può accelerare una reazione è tenendo vicini i reagenti e facilitando la rottura di legami.



# Enzimi



- Gli enzimi sono i catalizzatori nei sistemi biologici.
- Il substrato si inserisce nel sito attivo dell'enzima come una chiave nel lucchetto.



# Meccanismo di Michaelis Menten

E' meccanismo che descrive una reazione enzimatica:



E enzima

S substrato

ES complesso enzima-substrato

P prodotto

Il meccanismo MM ha la forma di un pre-equilibrio di formazione del complesso substrato-enzima, che poi decade ad enzima e prodotti

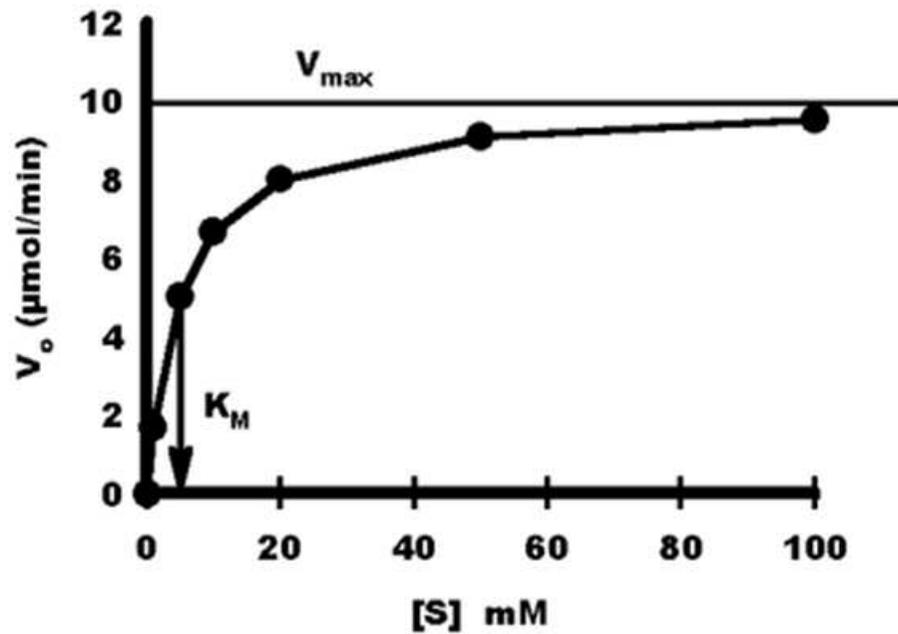
# Meccanismo di Michaelis Menten

Se mettiamo in grafico  $V$  in funzione di  $[S]$ , troviamo che:

- A bassi valori di  $[S]$ , la velocità  $V$ , aumenta quasi linearmente con l'aumentare di  $[S]$ .
- Ma come  $[S]$  aumenta, gli aumenti di  $V$  diventano via via più piccoli (iperbole rettangolare).
- L'asintoto rappresenta la velocità massima della reazione,  $V_{\max}$
- La concentrazione di substrato che produce una  $V$  che è la metà di  $V_{\max}$  è detta costante di Michaelis-Menten,  $K_m$ .

# Meccanismo di Michaelis Menten

## Grafico di Michaelis-Menten



Leonor Michaelis  
1875–1949



Maud Menten  
1879–1960

# Meccanismo di Michaelis Menten

La concentrazione approssimata del complesso si ottiene applicando l'approssimazione dello STATO STAZIONARIO, che pone circa a zero la velocità di formazione del complesso stesso.

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - k_2[ES] - k_3[ES] \approx 0$$

$$[ES] \approx \frac{k_1[E][S]}{k_2 + k_3}$$

# Meccanismo di Michaelis Menten

Indicando con  $[E]_0$  la concentrazione totale di enzima vale il seguente bilancio di massa:

$$[E] + [ES] = [E]_0$$

Combinando le due equazioni precedenti si ottiene la concentrazione del complesso in funzione della concentrazione del substrato e della concentrazione totale di enzima

$$[ES] = \frac{k_1[E]_0[S]}{k_2 + k_3 + k_1[S]}$$

# Meccanismo di Michaelis Menten

La velocità di formazione del prodotto si scrive quindi come

$$\frac{d[P]}{dt} = k_3[ES] = \frac{k_3[S][E]_0}{K_M + [S]} = k[E]_0$$

$$k = \frac{k_3[S]}{K_M + [S]}$$

$$K_M = \frac{k_2 + k_3}{k_1}$$

$K_M$  si chiama costante di Michaelis.

# Meccanismo di Michaelis Menten

La velocità della reazione di enzimolisi è lineare con la concentrazione di enzima mentre ha una dipendenza complessa dalla concentrazione di substrato.

- Quando la concentrazione del substrato è grande, la reazione è di ordine zero rispetto al substrato.

$$[S] \gg K_M \rightarrow \frac{d[P]}{dt} \approx k_3[E]_0$$

- Quando la concentrazione del substrato è piccola, la reazione è di primo ordine rispetto al substrato.

$$[S] \ll K_M \rightarrow \frac{d[P]}{dt} \approx \frac{k_3}{K_M}[E]_0[S]$$

# Meccanismo di Michaelis Menten

Misurando la costante di velocità  $k$  a varie concentrazioni di substrato, si possono ottenere informazioni dirette sulle costanti  $k_3$  e  $K_M$

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_3} + \frac{K_M}{k_3} \frac{1}{[S]}$$

Dal grafico di MM non è agevole calcolare la velocità massima della reazione, perché alle alte  $[S]$  la curva ha un andamento asintotico. Per questo si usa l'elaborazione di Lineweaver-Burk che permette di linearizzare l'equazione tramite il calcolo dei doppi reciproci.

$$\frac{1}{v} = \frac{K_m}{V_{max} [S]} + \frac{1}{V_{max}}$$

# Meccanismo di Michaelis Menten

## Grafico di Lineweaver-Burk

