

# Velocità di reazione

Esprime la quantità di reagente scomparso o la quantità di prodotto formato in un intervallo di tempo

$$\text{Velocità della reazione} = \frac{\text{variazione di concentrazione}}{\text{intervallo di tempo}}$$



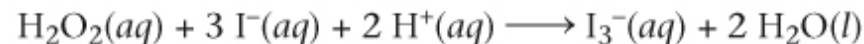
la velocità di reazione è espressa come

$$\text{Velocità di reazione} = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = +\frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = +\frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

Per ottenere un valore univoco di velocità è necessario dividere la velocità di comparsa o di scomparsa per l'indice stechiometrico della reazione bilanciata. Inoltre per i reagenti scomparsi si dovrà considerare il valore cambiato di segno

## Esempio 14.1 Espressione della velocità di reazione

Si consideri la seguente equazione chimica bilanciata:



Nei primi 10.0 secondi di reazione, la concentrazione di  $\text{I}^-$  diminuisce da 1.000 M a 0.868 M.

- (a) Calcolare la velocità media di questa reazione in questo intervallo di tempo.  
(b) Prevedere la velocità di variazione della concentrazione di  $\text{H}^+$  ( $\Delta[\text{H}^+]/\Delta t$ ) durante questo intervallo di tempo.

### RISULTATO

- (a) Usare l'Equazione 14.5 per calcolare la velocità media della reazione.

$$\begin{aligned}\text{Velocità} &= -\frac{1}{3} \frac{\Delta[\text{I}^-]}{\Delta t} \\ &= -\frac{1}{3} \frac{(0.868 \text{ M} - 1.000 \text{ M})}{10.0 \text{ s}} \\ &= 4.40 \times 10^{-3} \text{ M/s}\end{aligned}$$

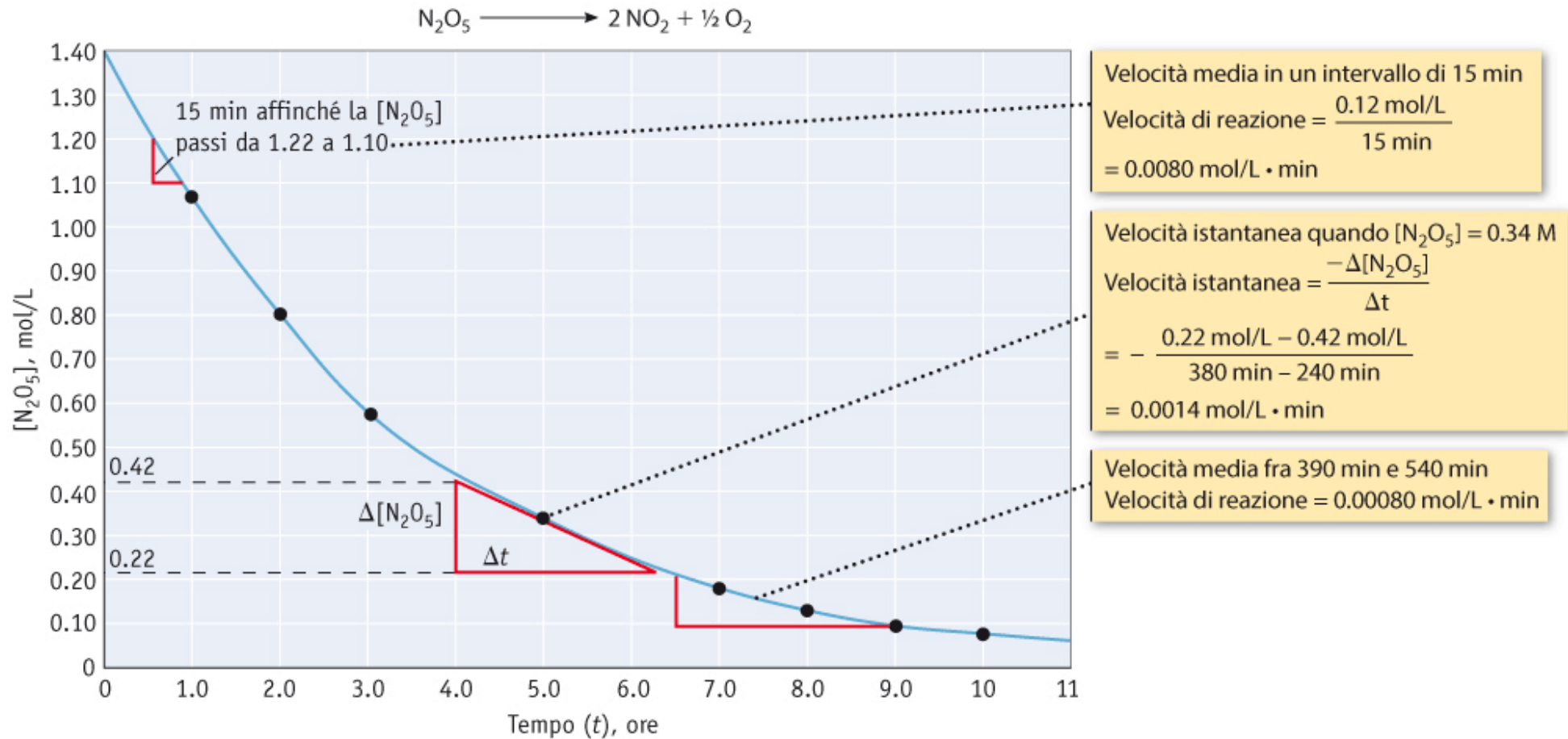
- (b) Usare l'Equazione 14.5 per la relazione tra la velocità della reazione e  $\Delta[\text{H}^+]/\Delta t$ . Dopo aver risolto per  $\Delta[\text{H}^+]/\Delta t$ , sostituire la velocità calcolata nella parte (a) e calcolare  $\Delta[\text{H}^+]/\Delta t$ .

$$\begin{aligned}\text{Velocità} &= -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{H}^+]}{\Delta t} \\ \frac{\Delta[\text{H}^+]}{\Delta t} &= -2 (\text{velocità}) \\ &= -2(4.40 \times 10^{-3} \text{ M/s}) \\ &= -8.80 \times 10^{-3} \text{ M/s}\end{aligned}$$

# Velocità media e velocità istantanea

La velocità media è semplicemente la variazione di concentrazione in un intervallo finito di tempo

La velocità istantanea si calcola come la pendenza della tangente alla curva in un determinato istante

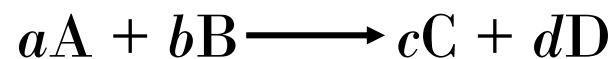
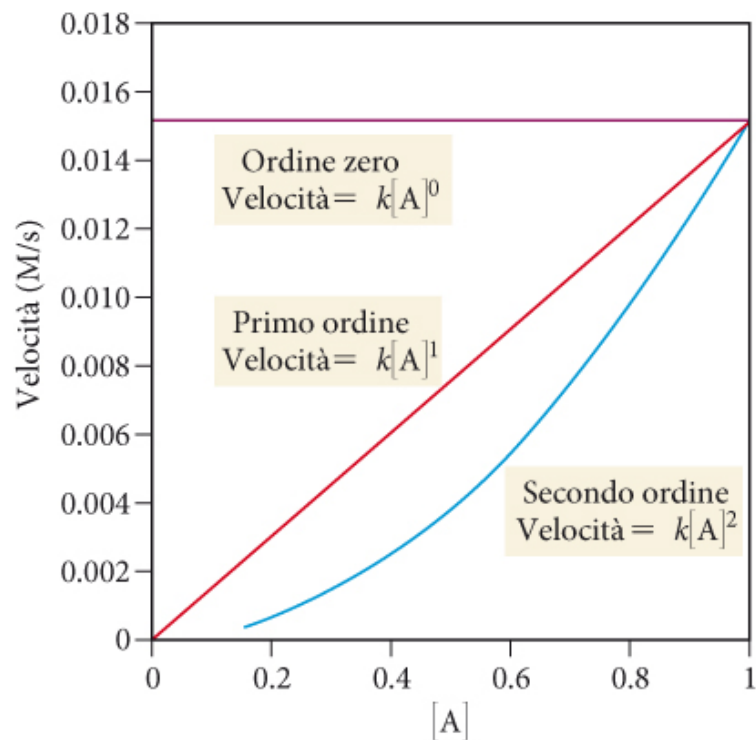


# La legge cinetica

Esprime la dipendenza della velocità dalle concentrazioni dei singoli reagenti (e a volte dei prodotti)

Oltre alla dipendenza dalle concentrazioni dei reagenti, nella legge cinetica è sempre presente una costante chiamata costante cinetica ( $k$ ) che dipende dalla temperatura

Velocità in funzione della concentrazione del reagente



$$\text{Velocità} = k [A]^x [B]^y$$

L'ordine di reazione di ciascun reagente non coincide con il suo indice stechiometrico!!  
 $a \neq x$  e  $b \neq y$

## Ordine zero ( $n = 0$ )

[A] (M)	Velocità iniziale (M/s)
0.10	0.015
0.20	0.015
0.40	0.015

## Primo ordine ( $n = 1$ )

[A] (M)	Velocità iniziale (M/s)
0.10	0.015
0.20	0.030
0.40	0.060

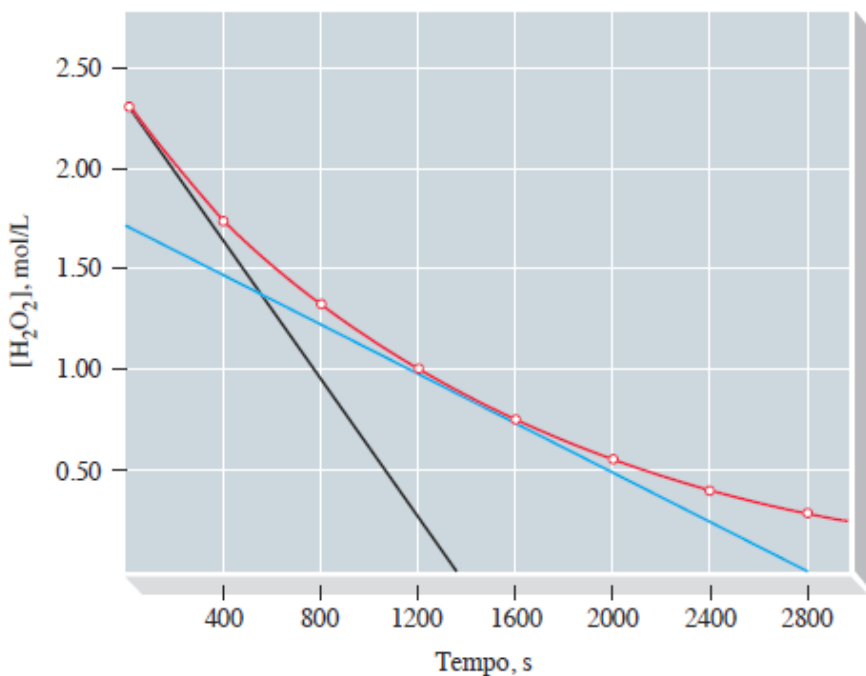
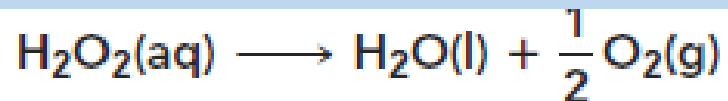
## Secondo ordine ( $n = 2$ )

[A] (M)	Velocità iniziale (M/s)
0.10	0.015
0.20	0.060
0.40	0.240

# Metodo delle velocità iniziali

Per determinare la legge cinetica si possono misurare le velocità nei primi momenti di reazione, variando di volta in volta le concentrazioni di un reagente e lasciando costanti le altre

La linea rossa rappresenta la scomparsa di  $\text{H}_2\text{O}_2$  nel tempo. Le pendenze delle tangenti alla curva rappresentano la velocità di scomparsa.



All'inizio la velocità è maggiore (linea nera), durante la reazione la velocità diminuisce (linea blu)

TABELLA 20.2 Decomposizione di  $\text{H}_2\text{O}_2$ —Dati di velocità derivati

I	II	III	IV	V
Tempo, s	$\Delta t$ , s	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ , M	$\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]$ , M	Velocità di reazione $-\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]/\Delta t$ , $\text{M s}^{-1}$
0		2.32		
400	400	1.72	-0.60	$15.0 \times 10^{-4}$
800	400	1.30	-0.42	$10.5 \times 10^{-4}$
1200	400	0.98	-0.32	$8.0 \times 10^{-4}$
1600	400	0.73	-0.25	$6.3 \times 10^{-4}$
2000	400	0.54	-0.19	$4.8 \times 10^{-4}$
2400	400	0.39	-0.15	$3.8 \times 10^{-4}$
2800	400	0.28	-0.11	$2.8 \times 10^{-4}$

## Esempio 14.2 Determinazione dell'ordine e della costante di velocità di una reazione

Si consideri la reazione tra il diossido d'azoto e il monossido di carbonio:



La velocità iniziale della reazione è stata misurata per diverse concentrazioni dei reagenti, ottenendo i seguenti risultati.

Dai dati determinare:

- (a) la legge cinetica per la reazione;
- (b) la costante di velocità ( $k$ ) per la reazione.

### RISULTATO

- (a) Si inizi esaminando come cambia la velocità per ogni variazione della concentrazione. Tra i primi due esperimenti, la concentrazione di  $\text{NO}_2$  raddoppia, la concentrazione di  $\text{CO}$  rimane costante e la velocità quadruplica, suggerendo che la reazione sia del secondo ordine rispetto a  $\text{NO}_2$ .

Tra il secondo e il terzo esperimento, la concentrazione di  $\text{NO}_2$  rimane costante, la concentrazione di  $\text{CO}$  raddoppia e la velocità rimane costante (la piccola variazione nell'ultima cifra significativa è dovuta semplicemente ad errore sperimentale), suggerendo che la reazione sia di ordine zero rispetto a  $\text{CO}$ .

Tra il terzo e il quarto esperimento, la concentrazione di  $\text{NO}_2$  raddoppia ancora, la concentrazione di  $\text{CO}$  dimezza, e la velocità quadruplica, confermando che la reazione è del secondo ordine rispetto a  $\text{NO}_2$  e di ordine zero rispetto a  $\text{CO}$ .

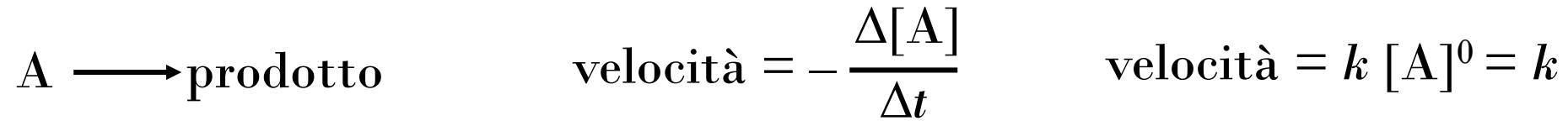
$[\text{NO}_2]$ (M)	$[\text{CO}]$ (M)	Velocità iniziale (M/s)
0.10	0.10	0.0021
0.20	0.10	0.0082
0.20	0.20	0.0083
0.40	0.10	0.033

$[\text{NO}_2]$ (M)	$[\text{CO}]$ (M)	Velocità iniziale (M/s)
0.10	0.10	0.0021
↓ × 2	↓ costante	↓ × 4
0.20	0.10	0.0082
↓ costante	↓ × 2	↓ × 1
0.20	0.20	0.0083
↓ × 2	↓ × 1/2	↓ × 4
0.40	0.10	0.033

Scrivere l'espressione della velocità totale.

$$\text{Velocità} = k[\text{NO}_2]^2[\text{CO}]^0 = k[\text{NO}_2]^2$$

# Reazioni di ordine zero



## Legge cinetica integrata

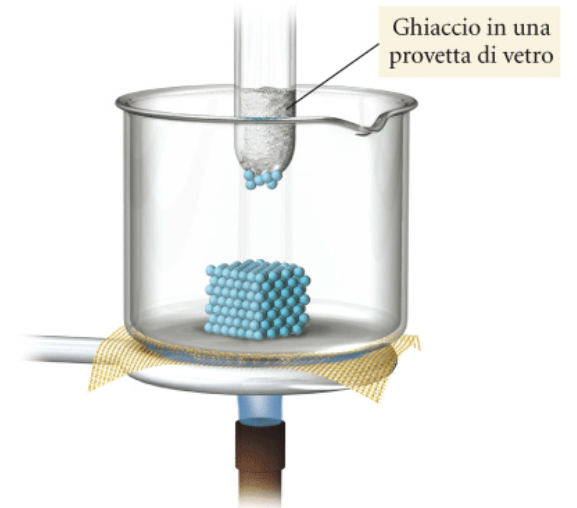
$$-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k \quad [A] = [A]_0 - kt$$

## Tempo di dimezzamento

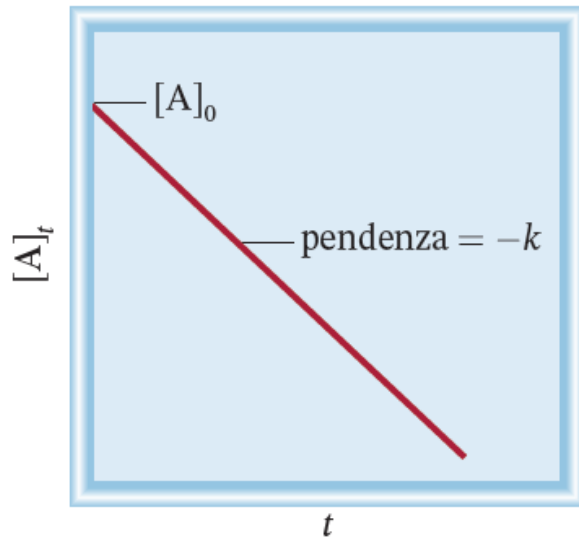
$$t_{1/2} = t \text{ quando } [A] = [A]_0/2$$

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

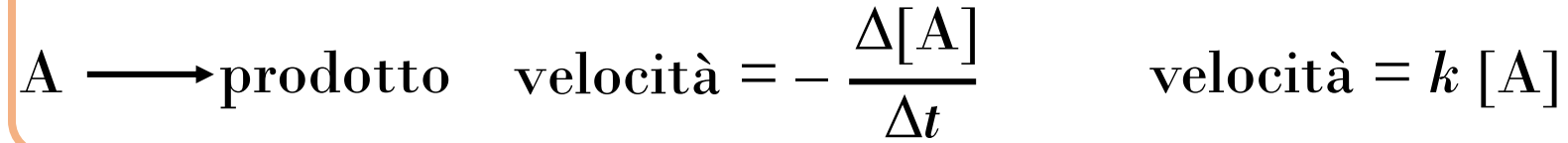
La sublimazione è un processo di ordine zero



Quando uno strato di particelle sublima, viene esposto lo strato successivo. Il numero di particelle disponibili per sublimare rimane costante.



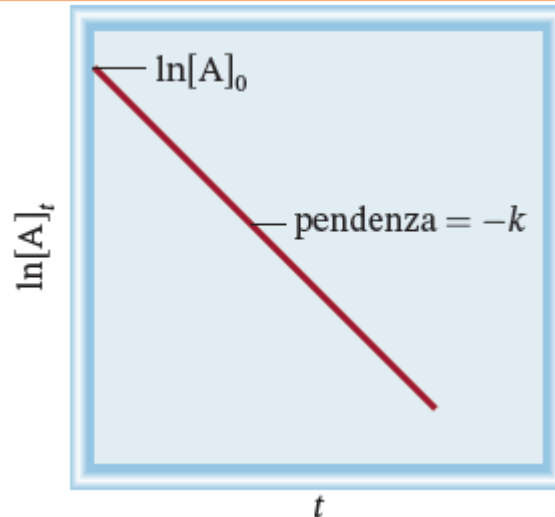
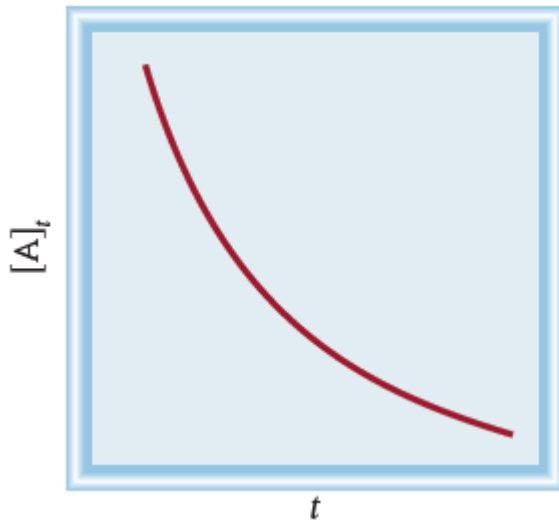
# Reazioni del primo ordine



## *Legge cinetica integrata*

$$-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]$$

$$[A] = [A]_0 \exp(-kt) \quad \ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$



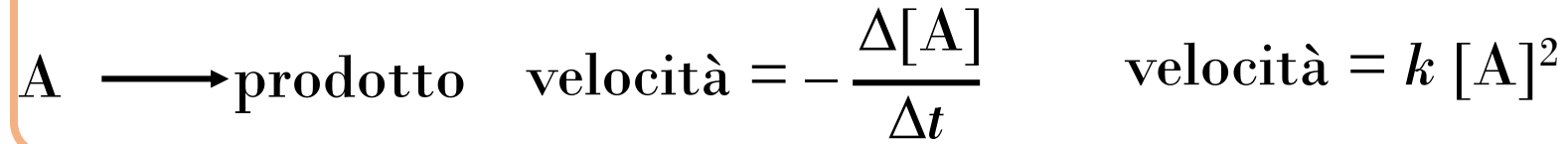
## *Tempo di dimezzamento*

$$t_{1/2} = t \text{ quando } [A] = [A]_0/2$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln \frac{[A]_0}{[A]_0/2}}{k} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k}$$



# Reazioni del secondo ordine



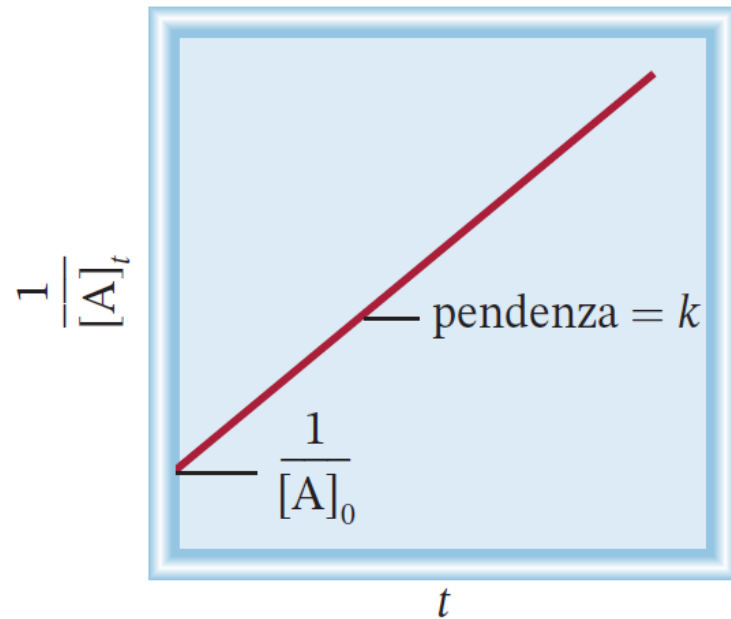
*Legge cinetica integrata*

$$-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k [A]^2 \quad \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

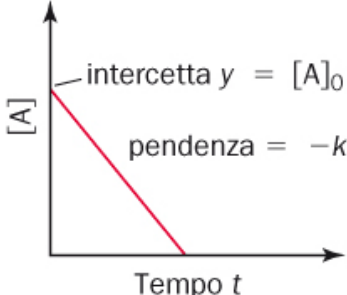
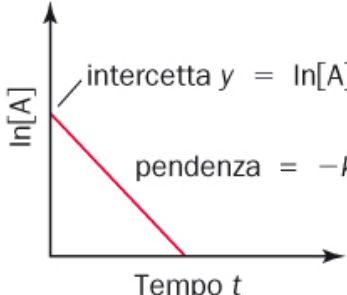
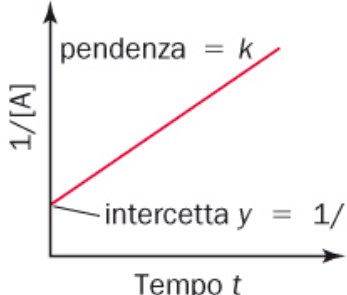
*Tempo di dimezzamento*

$$t_{1/2} = t \text{ quando } [A] = [A]_0/2$$

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

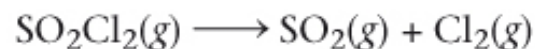


# La legge cinetica integrata e il tempo di dimezzamento

Ordine di reazione	Legge cinetica	Unità di misura di $k$	Legge cinetica integrata	Grafico della retta	Espressione del tempo di dimezzamento
0	Velocità = $k[A]^0$	$M \cdot s^{-1}$	$[A]_t = -kt + [A]_0$		$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k} = \frac{1}{k} \frac{[A]_0}{2}$
1	Velocità = $k[A]^1$	$s^{-1}$	$\ln[A]_t = -kt + \ln[A]_0$ $\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$		$t_{1/2} = \frac{0.693}{k} = \frac{1}{k} (0.693)$
2	Velocità = $k[A]^2$	$M^{-1} \cdot s^{-1}$	$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$		$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} = \frac{1}{k} \frac{1}{[A]_0}$

### Esempio 14.3 Legge cinetica integrata del primo ordine: analisi grafica dei dati di reazione

Si consideri l'equazione per la decomposizione di  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ :



La concentrazione di  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  è stata monitorata ad una temperatura costante in funzione del tempo di decomposizione del reagente e sono stati tabulati i seguenti dati:

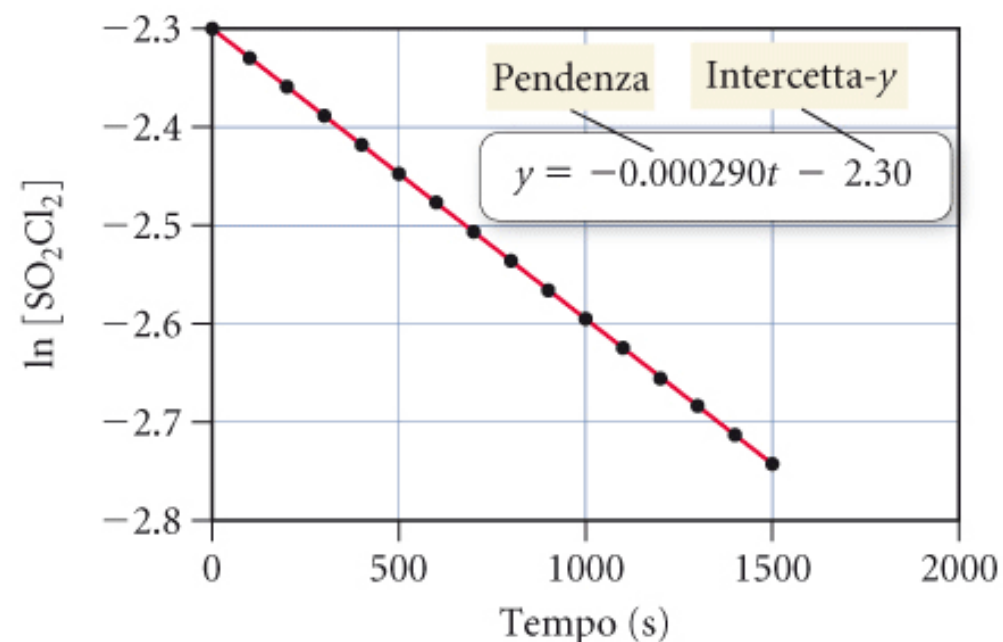
Tempo (s)	$[\text{SO}_2\text{Cl}_2]$ (M)	Tempo (s)	$[\text{SO}_2\text{Cl}_2]$ (M)
0	0.100	800	0.0793
100	0.0971	900	0.0770
200	0.0944	1000	0.0748
300	0.0917	1100	0.0727
400	0.0890	1200	0.0706
500	0.0865	1300	0.0686
600	0.0840	1400	0.0666
700	0.0816	1500	0.0647

Dimostrare che la reazione è del primo ordine e determinare la costante di velocità per la reazione.

Continua

### RISULTATO

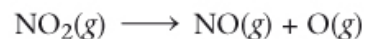
Al fine di mostrare che la reazione è del primo ordine, si prepara un grafico di  $\ln [\text{SO}_2\text{Cl}_2]$  in funzione del tempo.



Il grafico è una retta, confermando che la reazione è del primo ordine. Per ottenere la costante di velocità, si interpolano i dati con una retta. La pendenza della retta sarà uguale a  $-k$ . Poiché la pendenza della migliore retta che passa per i punti (che è facilmente determinata con una calcolatrice grafica o con un foglio di calcolo) è  $-2.90 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , la costante cinetica è  $+2.90 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

### Esempio 14.5 Legge cinetica integrata del secondo ordine: analisi grafica dei dati di reazione

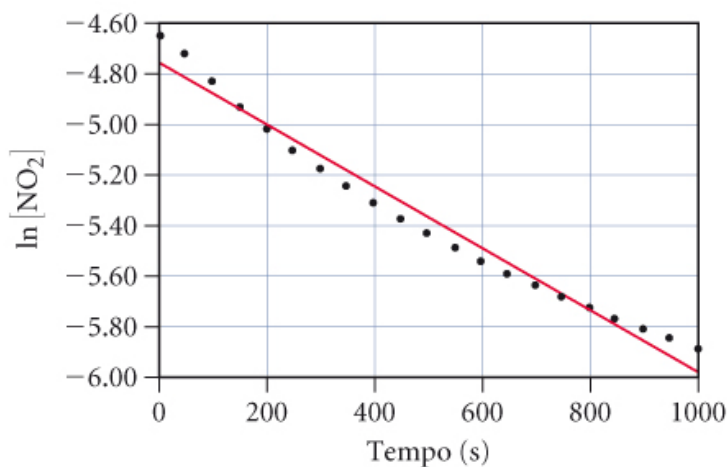
Si consideri la seguente reazione di decomposizione di  $\text{NO}_2$ :



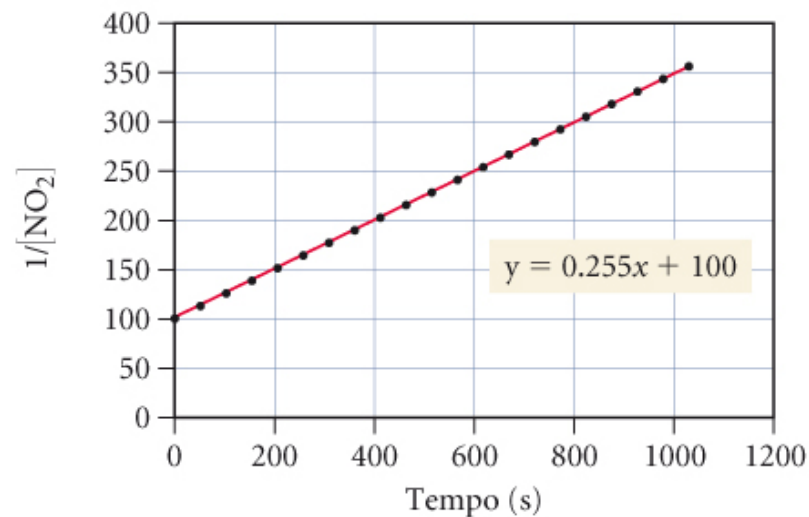
La concentrazione di  $\text{NO}_2$  è stata monitorata ad una data temperatura in funzione del tempo durante la reazione di decomposizione e i dati sono stati tabulati (a destra). Mostrare tramite analisi grafica che la reazione non è del primo ordine ma del secondo ordine. Determinare la costante di velocità per la reazione.

#### RISULTATO

Al fine di mostrare che la reazione *non* è del primo ordine, preparare un grafico di  $\ln[\text{NO}_2]$  in funzione del tempo come mostrato qui di seguito:



Il grafico *non* è lineare (la retta non passa per i punti), confermando che la reazione non è del primo ordine. Al fine di mostrare che la reazione è del secondo ordine, preparare un grafico di  $1/[\text{NO}_2]$  in funzione del tempo.



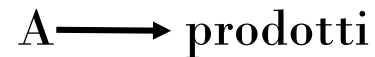
Questo grafico è lineare (i punti si trovano sulla retta), confermando che la reazione è proprio del secondo ordine. Per ottenere la costante di velocità, si determina la pendenza della retta migliore descritta dai dati sperimentali. La pendenza è  $0.255 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

# Le reazioni elementari

Una reazione che avviene in un unico evento reattivo si definisce elementare

Si definisce molecolarità di una reazione elementare il numero di molecole coinvolte in uno stadio elementare.

**Reazione unimolecolare:**  
è coinvolta solo una molecola



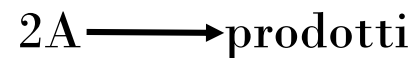
$$\text{velocità} = k [A]$$

**Reazione bimolecolare**  
Sono coinvolte 2 molecole



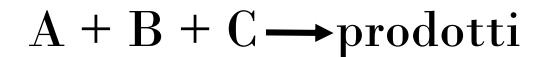
$$\text{velocità} = k [A][B]$$

oppure



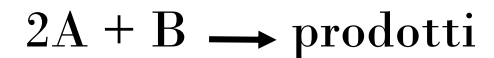
$$\text{velocità} = k [A]^2$$

**Reazione trimolecolare:**  
Sono coinvolte 3 molecole



$$\text{velocità} = k [A][B][C]$$

oppure



$$\text{velocità} = k [A]^2[B]$$

**Nelle reazioni elementari la velocità dipende solo dalla concentrazione dei reagenti. Inoltre, l'ordine di reazione di ciascun reagente coincide con il suo indice stechiometrico. Quindi l'ordine complessivo coincide con la molecolarità**

# Teoria delle collisioni

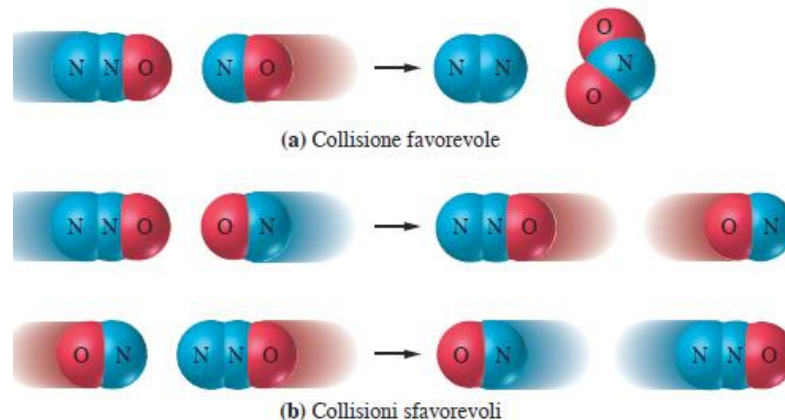
si applica rigorosamente solo alle reazioni elementari

Per una reazione bimolecolare, affinché ad un urto corrisponda un evento reattivo è necessario che l'energia cinetica relativa con cui le particelle si urtano sia superiore ad una certa soglia chiamata energia di attivazione

$$k = \nu(T) \cdot p \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

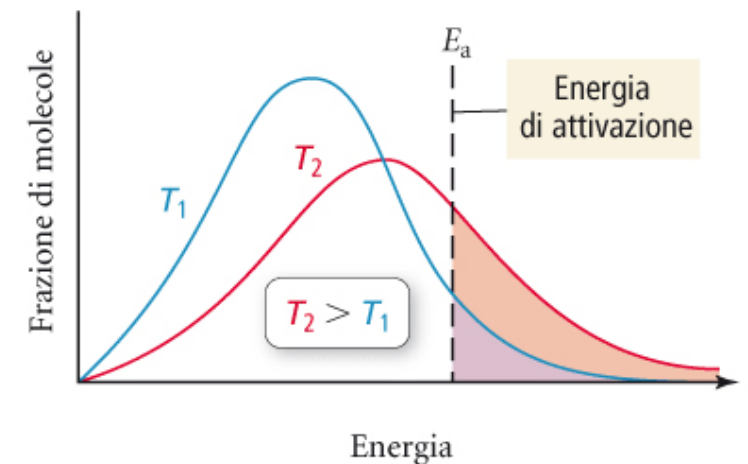
È necessario inoltre che l'orientazione delle molecole che urtano sia favorevole (fattore sterico)

Nel caso di una reazione bimolecolare la velocità dipende dalla frequenza degli urti



## Distribuzione dell'energia termica

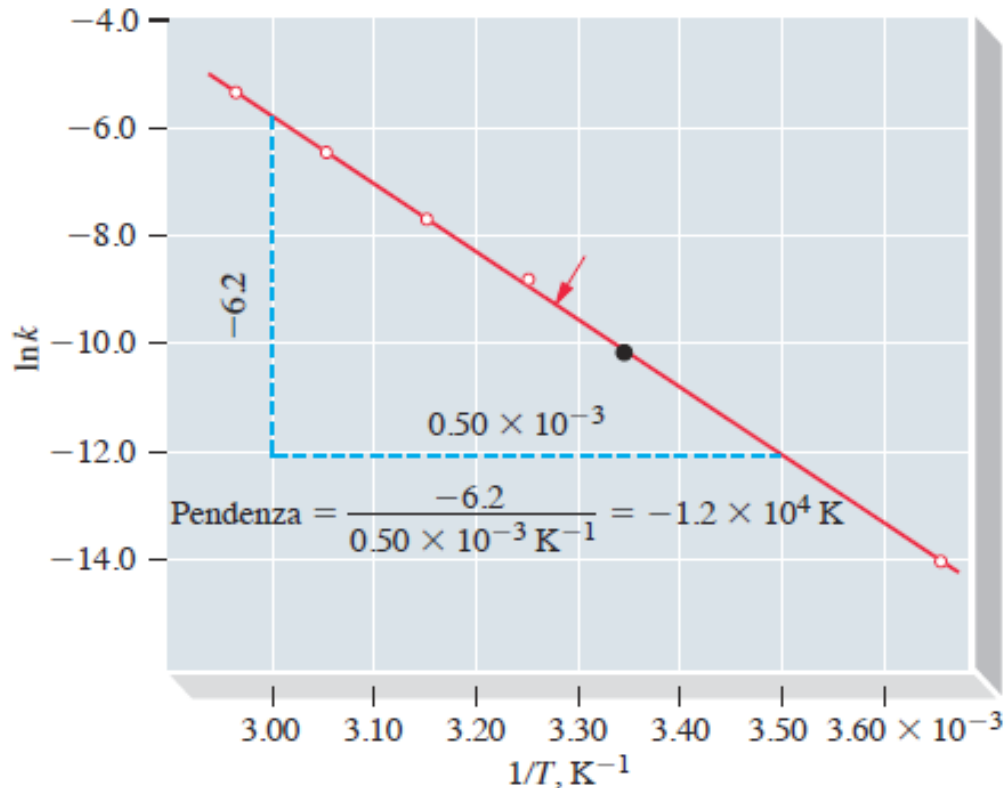
All'aumentare della temperatura, anche la frazione di molecole con energia sufficiente per superare la barriera dell'energia di attivazione aumenta.



# Dipendenza della costante cinetica dalla temperatura

$$k = \text{costante di velocità} = A e^{-E_a/RT}$$

Fattore di frequenza  $\rightarrow$   $A$   $\leftarrow$  Frazione di molecole con l'energia minima perché avvenga la reazione



$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} \right) + \ln A \quad \leftarrow \text{Equazione di Arrhenius}$$

$$\downarrow \qquad \downarrow \qquad \downarrow$$
$$y = mx + b \quad \leftarrow \text{Equazione di una retta}$$

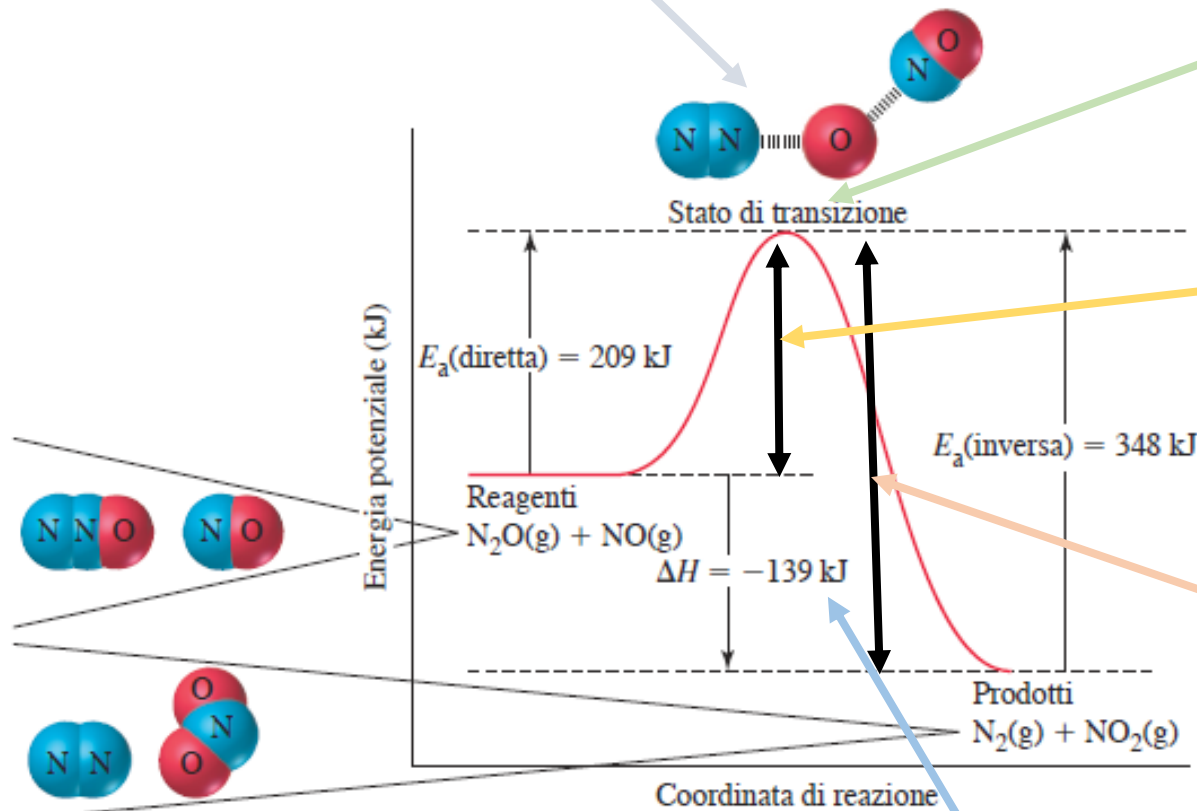
**La relazione espressa dall'equazione di Arrhenius è vera rigorosamente SOLO per reazioni elementari. In alcuni casi rari di reazioni non elementari l'andamento è addirittura opposto (vedi meccanismo di ossidazione di NO)**



# Teoria dello stato di transizione

Ogni stadio elementare può essere rappresentato attraverso una coordinata di reazione in cui reagenti per trasformarsi in prodotti devono passare da uno stato di transizione

Lo stato di transizione (non osservabile sperimentalmente) cade sempre ad energie più alte sia dei reagenti che dei prodotti e viene chiamato complesso attivato.



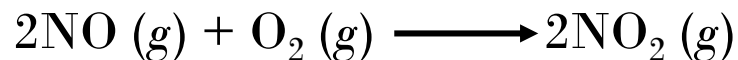
L'energia necessaria a raggiungere lo stato di transizione è una misura della energia di attivazione.

È possibile definire anche l'energia di attivazione del processo inverso, cioè dai prodotti ai reagenti

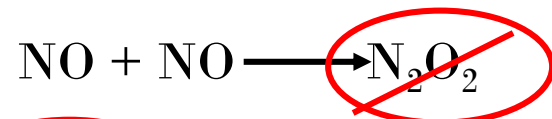
Dallo schema è possibile dedurre anche l'entalpia di reazione. In questo caso si tratta di una reazione esotermica

# Meccanismi di reazione

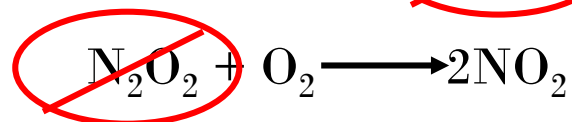
Spesso una reazione non avviene in un unico evento reattivo, ma attraverso più stadi che avvengono in sequenza.



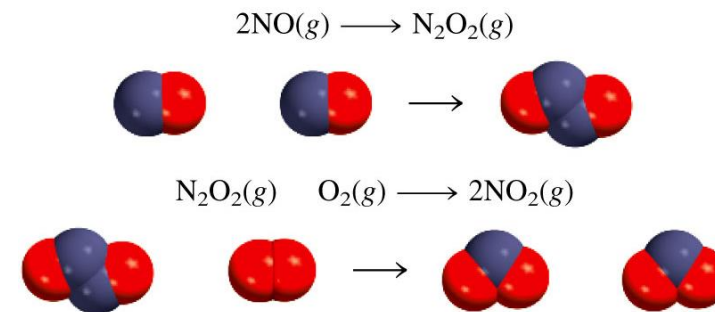
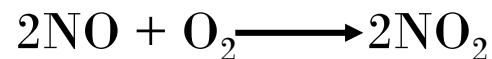
Stadio elementare:



+ Stadio elementare:



Reazione globale:



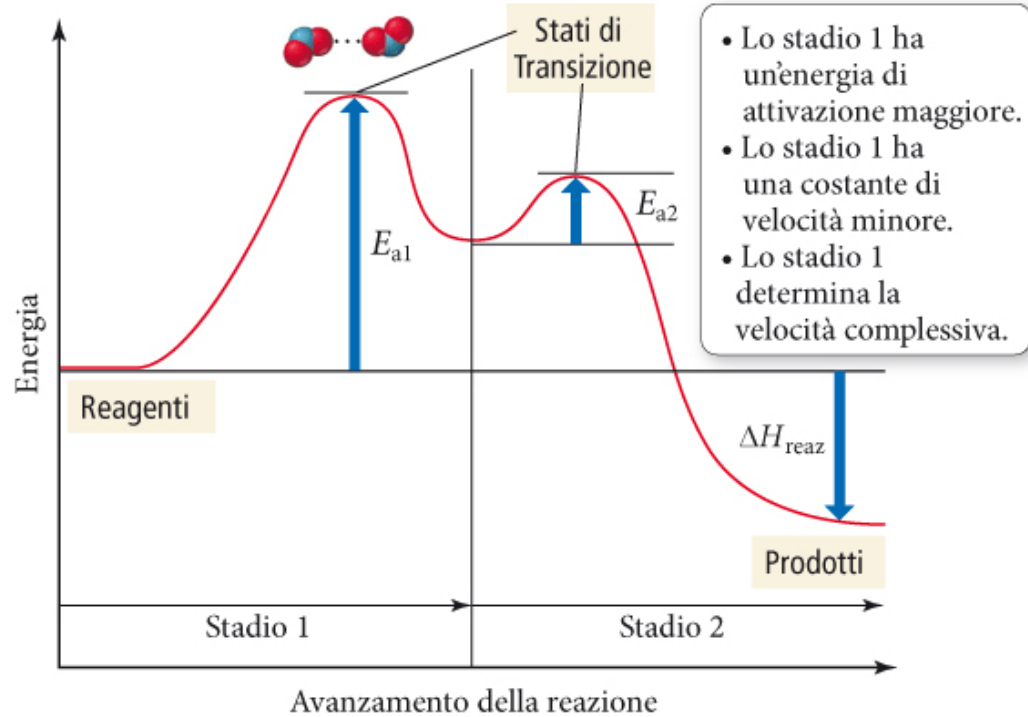
*Gli intermedi* (come N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) sono specie che appaiono in un meccanismo di reazione **ma non** nella reazione globale bilanciata. La loro presenza può essere osservata sperimentalmente durante la reazione

- La somma degli stadi elementari **deve** dare l'equazione globale bilanciata della reazione.
- Il meccanismo deve portare all'equazione cinetica determinata sperimentalmente.

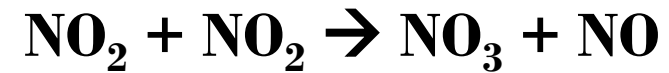
lo stadio **più lento** nella sequenza di stadi che portano alla formazione dei prodotti si chiama stadio cineticamente determinante.

# Meccanismi a due stadi di cui il primo lento

Poiché  $E_a$  dello stadio 1  $>$   $E_a$  dello stadio 2, lo stadio 1 ha una costante di velocità minore ed è il fattore limitante la velocità della reazione.

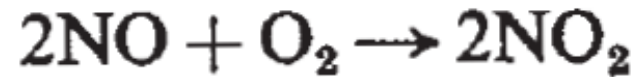


## Meccanismo proposto



# Meccanismi a due stadi: rapido equilibrio seguito da stadio lento

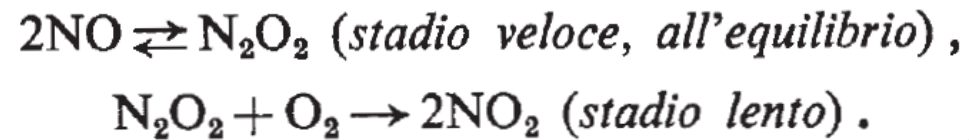
Equazione bilanciata



Legge cinetica

$$\frac{dc_{\text{NO}_2}}{dt} = k \cdot c_{\text{NO}}^2 \cdot c_{\text{O}_2}$$

Meccanismo proposto



Legge cinetica dello stadio lento

$$\frac{dc_{\text{NO}_2}}{dt} = k_2 \cdot c_{\text{N}_2\text{O}_2} \cdot c_{\text{O}_2}$$

Legge di azione di massa del primo stadio

$$K = \frac{c_{\text{N}_2\text{O}_2}}{c_{\text{NO}}^2} \quad \text{da cui} \quad c_{\text{N}_2\text{O}_2} = Kc_{\text{NO}}^2$$

$$\frac{dc_{\text{NO}_2}}{dt} = k_2 K \cdot c_{\text{NO}}^2 \cdot c_{\text{O}_2} = k \cdot c_{\text{NO}}^2 \cdot c_{\text{O}_2}$$

La velocità di questa reazione diminuisce all'aumentare della temperatura, perché la costante di velocità dipende anche da una costante di equilibrio che, essendo il primo stadio esotermico, diminuisce con la temperatura

## Esempio 14.9 Meccanismi di reazione

L'ozono si decompone naturalmente a ossigeno, secondo la seguente reazione:



La legge cinetica osservata sperimentalmente per questa reazione è:

$$\text{Velocità} = k[\text{O}_3]^2[\text{O}_2]^{-1}$$

Mostrare che il meccanismo proposto qui di seguito è in accordo con la legge cinetica osservata sperimentalmente.



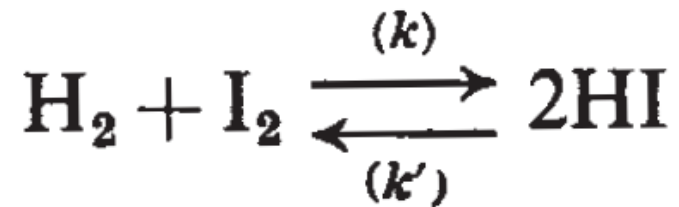
### RISULTATO

Per determinare se il meccanismo è valido, si deve prima stabilire se gli stadi si sommano a dare la reazione complessiva. Poiché gli stadi si sommano effettivamente a dare la reazione complessiva, la prima condizione è rispettata.	$\begin{array}{l} \text{O}_3(\text{g}) \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{O}_2(\text{g}) + \text{O}(\text{g}) \\ \text{O}_3(\text{g}) + \text{O}(\text{g}) \xrightarrow{k_2} 2 \text{O}_2(\text{g}) \\ \hline 2 \text{O}_3(\text{g}) \longrightarrow 3 \text{O}_2(\text{g}) \end{array}$
La seconda condizione è che la legge cinetica prevista dal meccanismo deve essere in accordo con la legge cinetica osservata sperimentalmente. Poiché il secondo stadio è quello che limita la velocità, si scrive la legge cinetica basandosi sul secondo stadio.	$\text{Velocità} = k_2[\text{O}_3][\text{O}]$
Poiché la legge cinetica contiene un intermedio (O), si deve esprimere la sua concentrazione in termini di concentrazione dei reagenti della reazione complessiva. Per fare questo, si pongono le velocità della reazione inversa e della reazione diretta del primo stadio uguali tra loro. Si risolve l'espressione dello stadio precedente rispetto a [O], la concentrazione dell'intermedio.	$\begin{array}{l} \text{Velocità (diretta)} = \text{Velocità (inversa)} \\ k_1[\text{O}_3] = k_{-1}[\text{O}_2][\text{O}] \\ [\text{O}] = \frac{k_1[\text{O}_3]}{k_{-1}[\text{O}_2]} \end{array}$
Infine, si sostituisce [O] nella legge cinetica prevista dallo stadio più lento.	$\begin{array}{l} \text{Velocità} = k_2[\text{O}_3][\text{O}] \\ = k_2[\text{O}_3] \frac{k_1[\text{O}_3]}{k_{-1}[\text{O}_2]} \\ = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} \frac{[\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]} = k[\text{O}_3]^2[\text{O}_2]^{-1} \end{array}$

# Relazione tra costante cinetica $k$ e costante di equilibrio $K$

Se una reazione raggiunge l'equilibrio esiste una relazione tra le costanti cinetiche e la costante di equilibrio

Se la reazione è elementare (unico stadio)



Verso i prodotti

$$\frac{dc_{\text{HI}}}{dt} = k \cdot c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{I}_2}$$

Verso i reagenti

$$-\frac{dc_{\text{HI}}}{dt} = k' \cdot c_{\text{HI}}^2$$

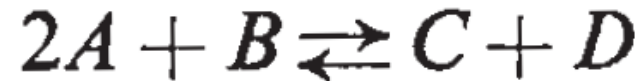
Quando si raggiunge l'equilibrio le velocità nei due sensi sono uguali

$$k \cdot c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{I}_2} = k' \cdot c_{\text{HI}}^2$$

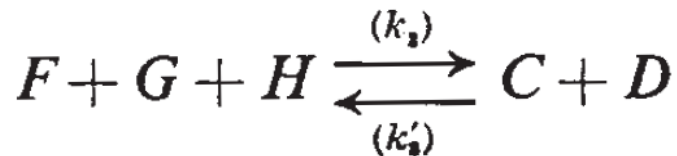
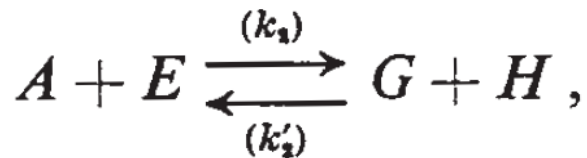
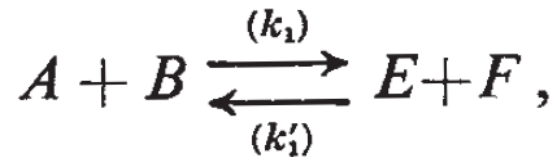
$$\frac{c_{\text{HI}}^2}{c_{\text{H}_2} c_{\text{I}_2}} = \frac{k}{k'} = K(T)$$

# Relazione tra costante cinetica $k$ e costante di equilibrio $K$

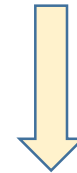
Se la reazione prevede un meccanismo a più stadi



Meccanismo proposto



$$k_1 k_2 k_3 c_A^2 c_B = k'_1 k'_2 k'_3 c_C c_D$$

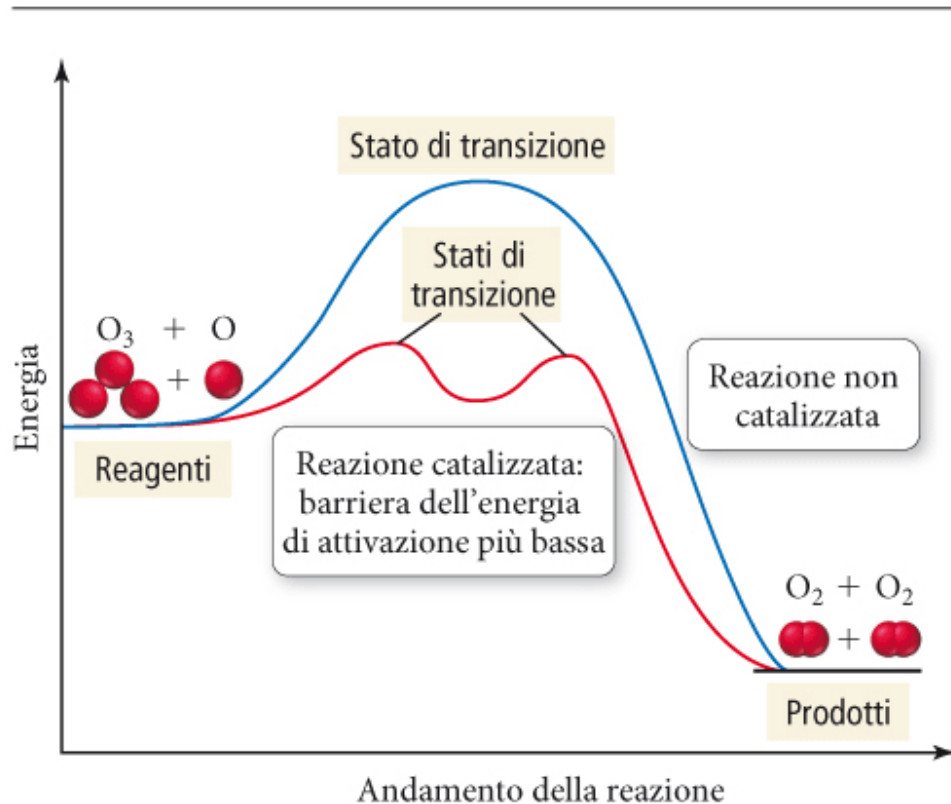


$$\frac{c_C c_D}{c_A^2 c_B} = \frac{k_1 k_2 k_3}{k'_1 k'_2 k'_3} = K(T)$$

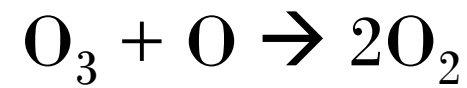
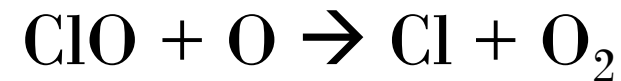
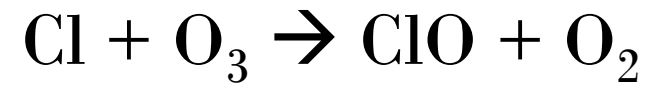
# Catalisi

Un *catalizzatore* è una sostanza che aumenta la velocità di una reazione chimica senza consumarsi. Non modifica la termodinamica di reazione, ma il meccanismo. Non compare nell'equazione bilanciata.

Diagramma dell'energia per reazioni catalizzate e non catalizzate



Nella *catalisi omogenea*, i reagenti e i catalizzatori sono dispersi in una singola fase, di solito liquida o gassosa.

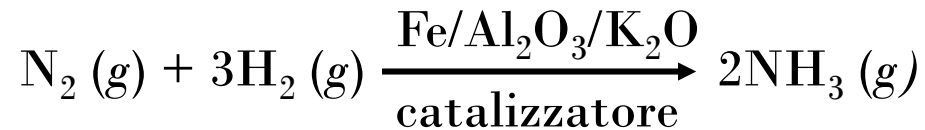
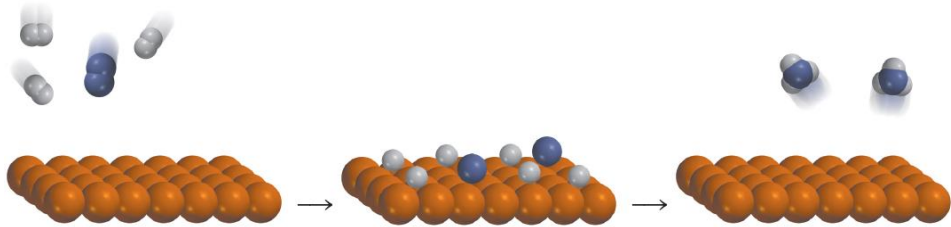




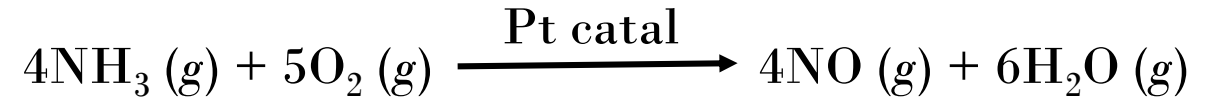
# Catalisi eterogenea

Nella *catalisi eterogenea*, i reagenti e il catalizzatore sono in fasi diverse.

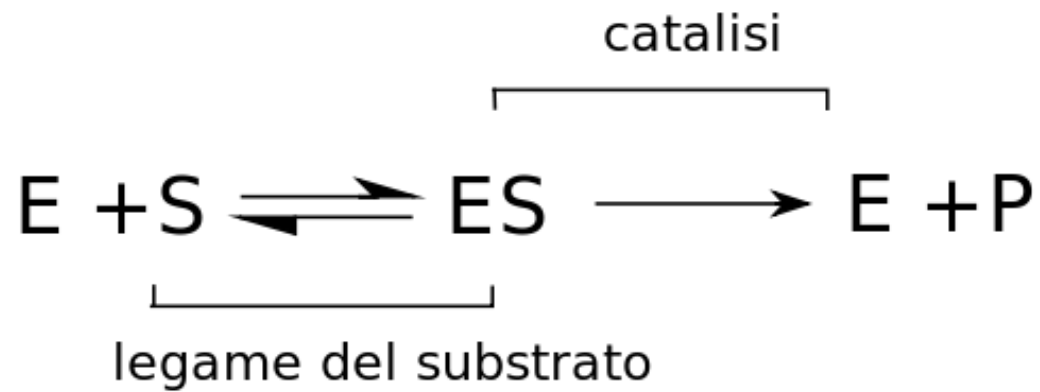
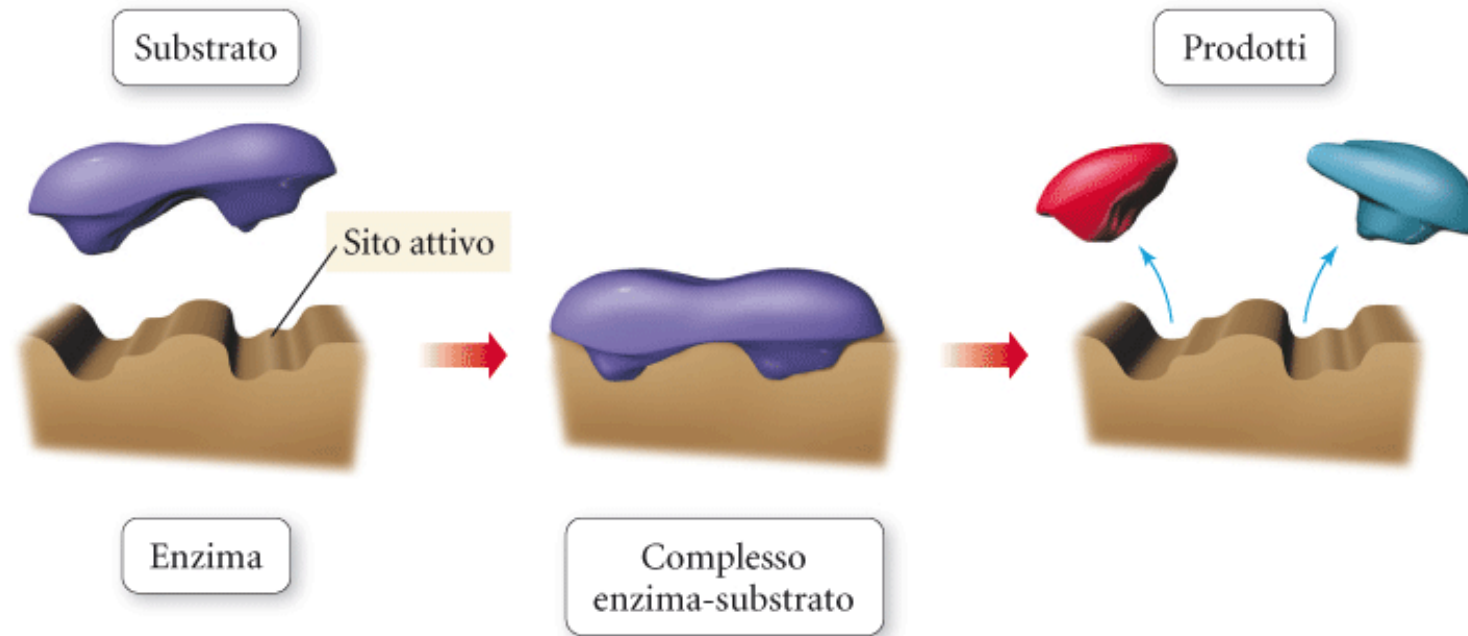
**Processo Haber:**  
**Sintesi dell'ammoniaca**



**Processo Ostwald:**  
**Sintesi dell'acido nitrico**



# Catalisi enzimatica



# Equazione di Michaelis-Menten e l'approssimazione dello stato stazionario

In condizioni stazionarie (allo stato stazionario) la velocità di formazione del complesso enzima-substrato eguaglia la velocità di scomposizione:<sup>[4]</sup>

$$k_1[E][S] = (k_{-1} + k_2)[ES]$$

dove le parentesi quadre indicano la concentrazione molare.

La concentrazione totale dell'enzima,  $[E]_0$  è eguale alla somma della concentrazione dell'enzima legato con la concentrazione dell'enzima libero:

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

Ricavando la concentrazione dell'enzima libero,  $[E]$ , da questa relazione e sostituendola nella espressione cinetica dello stato stazionario, precedentemente descritta, si ricava:

$$k_1([E]_0 - [ES])[S] = (k_{-1} + k_2)[ES]$$

dalla quale, eseguendo i **prodotti**, è possibile ottenere la concentrazione del complesso enzima-substrato  $[ES]$ , in funzione delle concentrazioni di substrato ed enzima totale:

$$[ES] = \frac{k_1[E]_0[S]}{k_1[S] + k_{-1} + k_2}$$

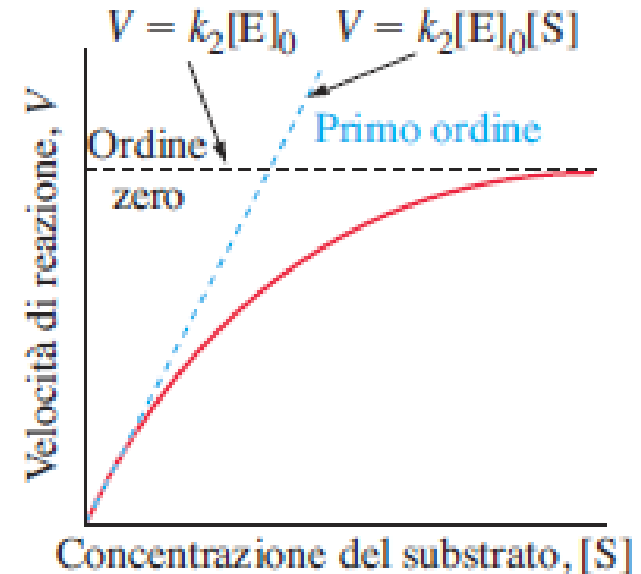
La velocità di formazione del prodotto è data dalla quantità di complesso enzima-substrato che si scompone in enzima libero e prodotto nell'unità di tempo:

$$V = -\frac{d[ES]}{dt} = k_2[ES] = k_2 \frac{k_1[E]_0[S]}{k_1[S] + k_{-1} + k_2}$$

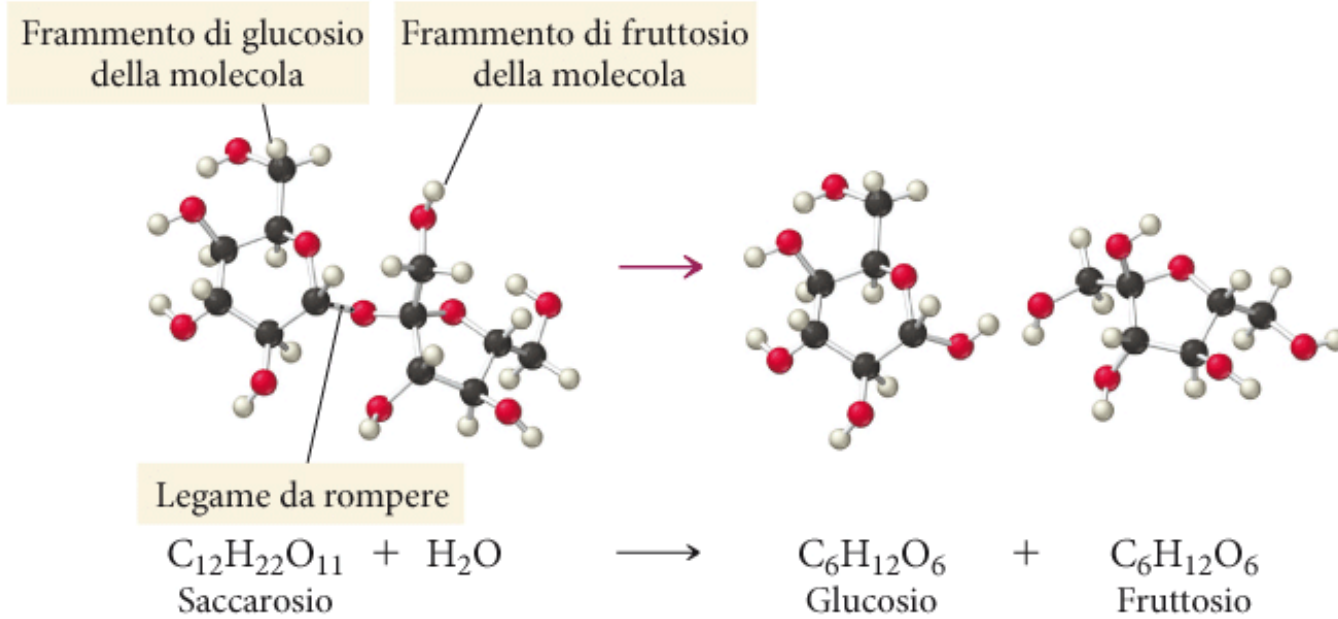
Dividendo numeratore e denominatore del rapporto, per il termine  $k_1$ , si ottiene la nota **equazione di Michaelis-Menten**:

$$V = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_M + [S]}$$

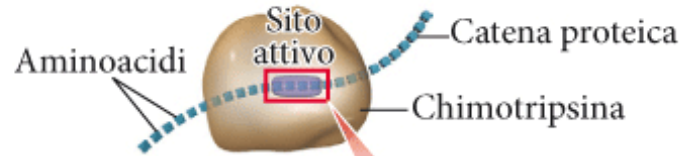
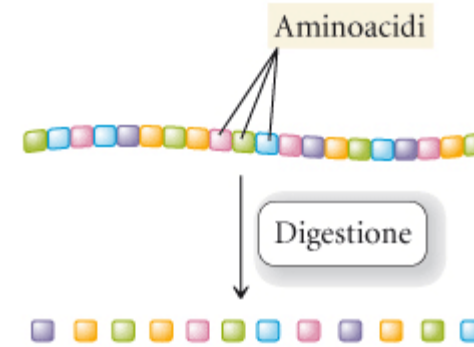
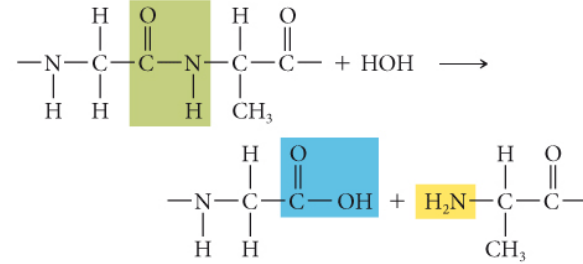
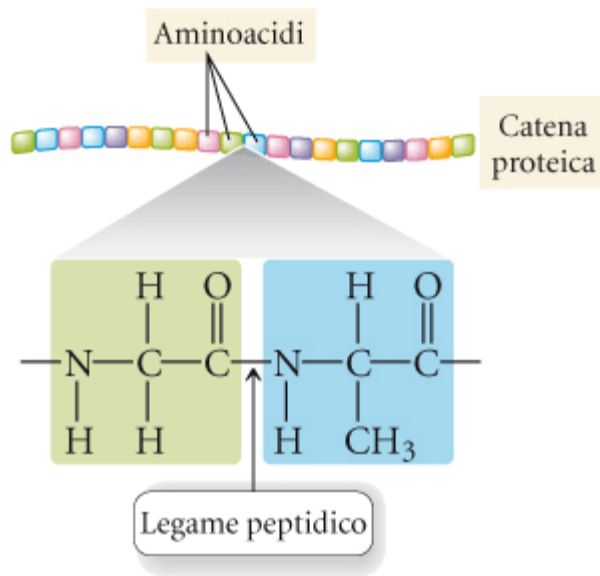
dove  $K_M$  è la **costante di Michaelis-Menten** e rappresenta un termine che ingloba altri valori costanti.



# Azione della saccarasi



# Azione della chimotripsina



La proteina si inserisce nel sito attivo dell'enzima.

L'enzima cambia forma, stirando e indebolendo il legame peptidico tra aminoacidi adiacenti ed esponendoli all'acqua.

Il legame peptidico si rompe. L'enzima rilascia le due metà della catena proteica e ritorna alla sua forma originale.

