

# CINETICA CHIMICA

Cinetica chimica : studio della velocità delle reazioni chimiche



## CINETICA CHIMICA EMPIRICA

parte dall'analisi dei dati sperimentali

Obiettivi :

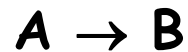
- stabilire la **velocità** di una reazione chimica
- analizzare i **fattori** che influenzano le velocità (temperatura, pressione, presenza di catalizzatore....)
- determinare il **meccanismo** di reazione

## Fattori che influenzano la velocità di reazione:

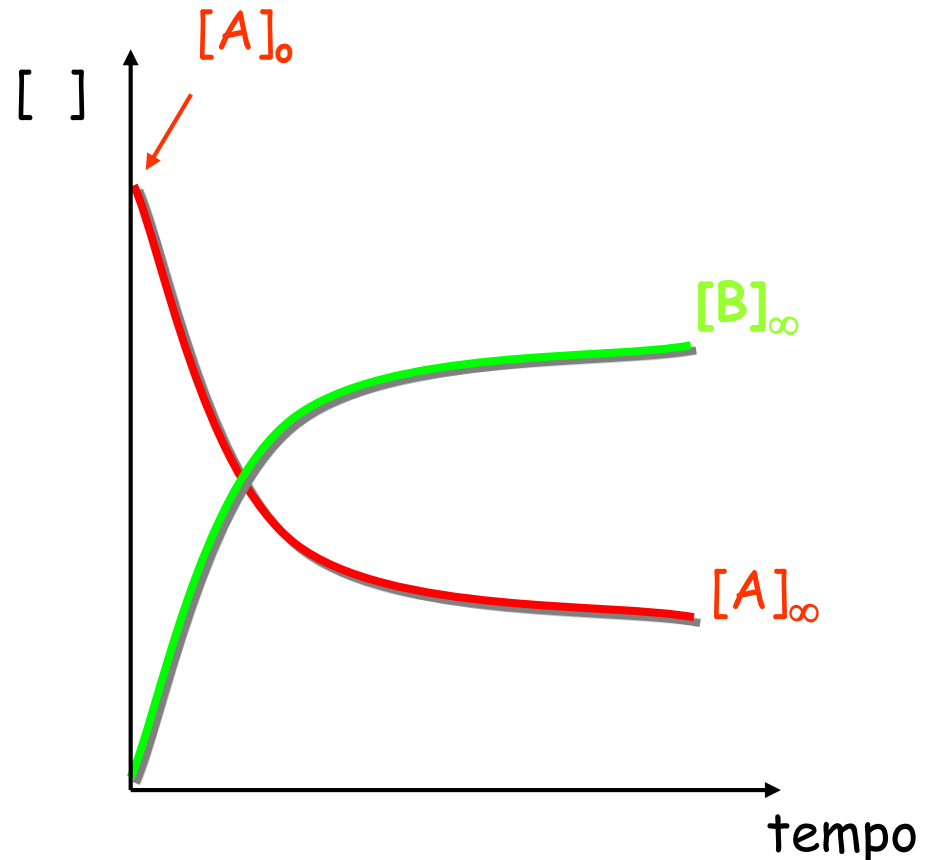
- la natura dei reagenti (durante la reazione si rompono legami)
- la concentrazione dei reagenti (con la conc. varia il numero di collisioni ; legge di velocità)
- la T (con T varia il numero di urti efficaci)
- la presenza di un catalizzatore

# La velocità di reazione : definizione

- **Velocità di reazione** : per definirla dobbiamo **individuare una quantità che varia nel tempo** al procedere della reazione verso l'equilibrio
- Una scelta "ovvia" è la **variazione della concentrazione** di reagenti o prodotti **nel tempo**



- Il **Reagente A** si consuma e la sua concentrazione **diminuisce** nel tempo
- Il **Prodotto B** si forma e la sua concentrazione **aumenta** nel tempo



definiamo la velocità di reazione come la variazione della concentrazione nel tempo



$$v = -d[A]/dt$$

$$v = d[B]/dt$$



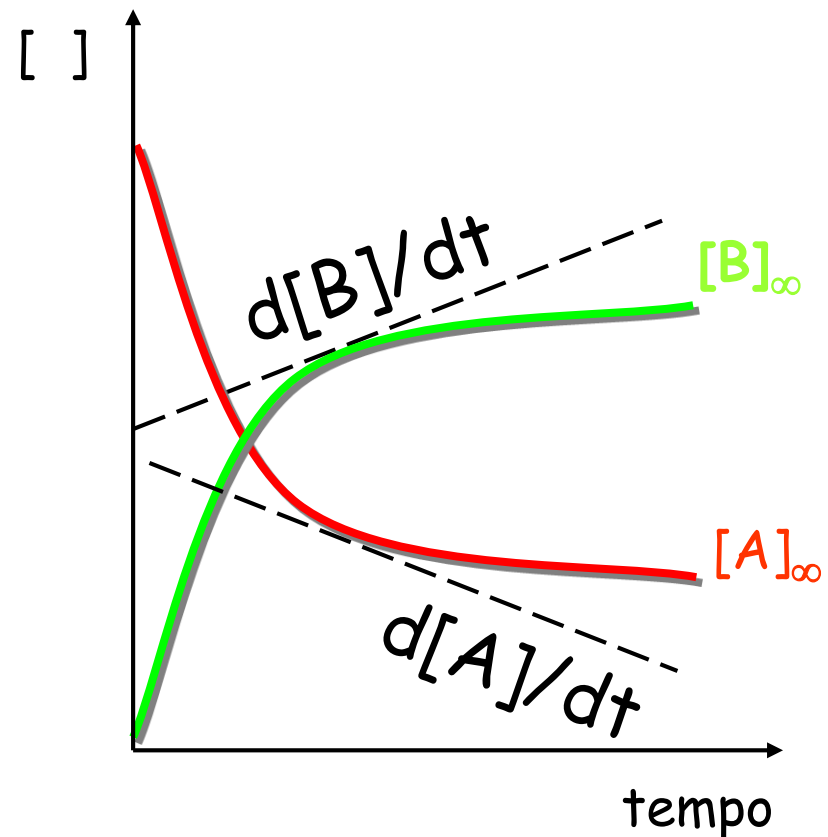
v di reazione e' la tangente alla curva di [ ] vs tempo.



La v di una reazione *non e'* costante nel tempo

*La velocità di una reazione si determina sperimentalmente*

Sono misura della v di reazione la velocità di scomparsa del reagente e la velocità di formazione del prodotto



Le variazioni di concentrazione sono collegate tra loro attraverso i coefficienti stechiometrici : **per definire  $v$  in modo generale** bisogna tenerne conto

In generale

$$d\xi = \frac{dn_i}{\pm \nu_i} \quad \longrightarrow \quad v' = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\pm \nu_i} \frac{dn_i}{dt}$$

Sia  $V$ , volume totale della miscela di reazione, costante durante la cinetica: si puo' allora scrivere

$$v = \frac{v'}{V} = \frac{1}{\pm \nu_i} \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} \quad \longrightarrow$$

$$v = \frac{1}{\pm \nu_i} \frac{d[I]}{dt}$$

$v$  **positivo per i prodotti**  
**negativo per i reagenti**

Es. per la generica reazione



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

Dimensioni di  $v$  :  $\text{moli/L}^{-1} \text{sec}^{-1}$

## Legge di velocità'

- Sperimentalmente si osserva che esiste una **relazione** tra la **velocità di reazione** e le **concentrazioni dei reagenti**
- In generale la **velocità di reazione** è **proporzionale alla concentrazione dei reagenti** (elevati ad un certo esponente) e la **legge di velocità** (o legge cinetica) per una generica reazione si può scrivere come

$$v = k [R_1]^m [R_2]^n \dots$$

costante di proporzionalità  
detta **costante di velocità'**  
(non dipende dalle  
concentrazioni ma dipende da T)

m,n .. : esponenti detti **ordini di reazione** rispetto ai reagenti  $R_1, R_2 \dots$

Per ogni reazione la **legge di velocità** si **determina sperimentalmente** facendo misure delle concentrazioni dei reagenti in funzione del tempo.

m,n ... sono numeri interi (compreso lo 0) o frazionari e si **determinano sperimentalmente**

## Esempi



si trova sperimentalmente che

$$v = k [\cdot\text{CH}_3]^2$$



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



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

Alcune leggi di velocità hanno forma più complicata



$$v = k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{3/2}/([\text{Br}_2]+k'[\text{HBr}])$$

La legge di velocità non dipende dalla stechiometria della reazione ma dai vari step elementari che costituiscono il meccanismo di reazione

## Ordine di reazione

L'esponente al quale è elevata la concentrazione di ogni specie che compare nella legge cinetica è detto **ordine di reazione** rispetto a quella specie

Per la reazione  $A + B \rightarrow \text{Prodotti}$

con legge di velocità

$$v = k [A]^m [B]^n$$

$m$  ed  $n$  sono gli **ordini di reazione rispetto ad A e a B**

**L'ordine totale** della reazione è uguale a  $m + n$

gli ordini di reazione possono essere numeri interi, frazionari o nulli

**Gli ordini di reazione si determinano sperimentalmente**



# Equazioni cinetiche in forma differenziale

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

1° Ordine  $v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$

2° Ordine  $v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$  oppure  $v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$

3° Ordine  $v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^3$  oppure.....

$[k] = [\text{concentrazione}]^{1-n} / \text{sec}$   
con n ordine totale della reazione

# Equazioni cinetiche integrate

L'equazione cinetica scritta in forma differenziale è di difficile utilizzo sperimentale. Occorre integrarla



la legge cinetica differenziale sia :

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

se si vuole ricavare la relazione tra la concentrazione  $[A]$  e il tempo bisogna integrare l'equazione; per i casi più semplici si ottengono soluzioni analitiche dette **equazioni cinetiche integrate**

Le equazioni cinetiche integrate sono utili per ottenere informazioni su :

- ordine di reazione
- costante di velocità

a partire dai dati sperimentali

# Legge cinetica del Primo Ordine

Le reazioni per le quali la legge cinetica è del tipo

$$v = k[A]$$

sono dette reazioni del I ordine

L'equazione cinetica differenziale è

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

L'equazione cinetica integrata è

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

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

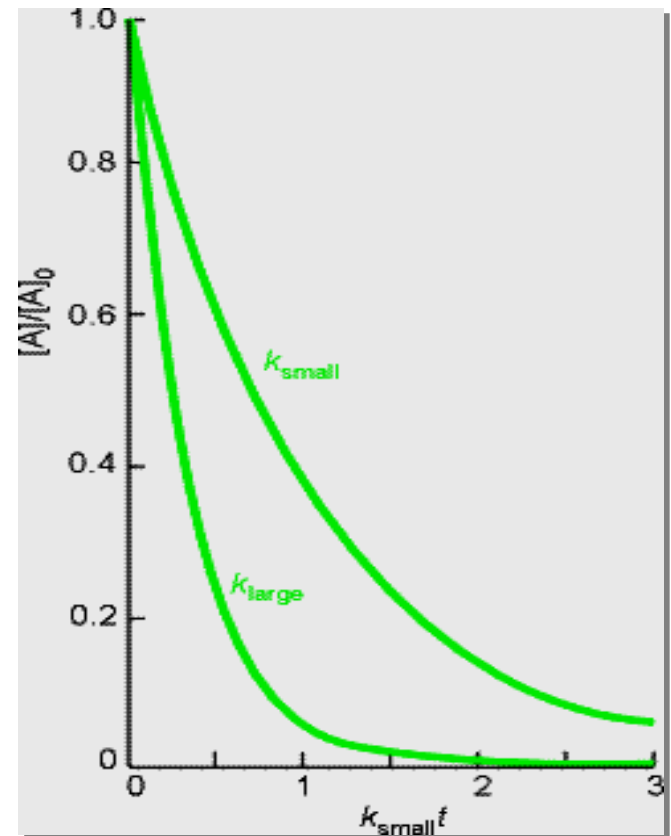
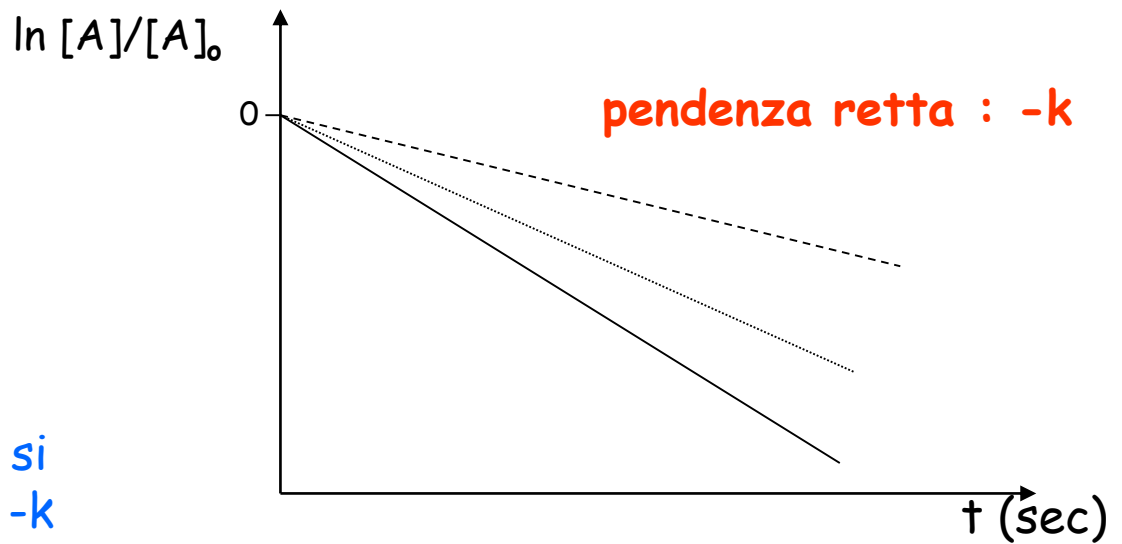
## Graficamente

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

Per una reazione del I ordine  
diagrammando  $\ln [A]/[A]_0$  vs  $t$  si  
ottiene una retta di pendenza  $-k$   
la pendenza aumenta con  $k$

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

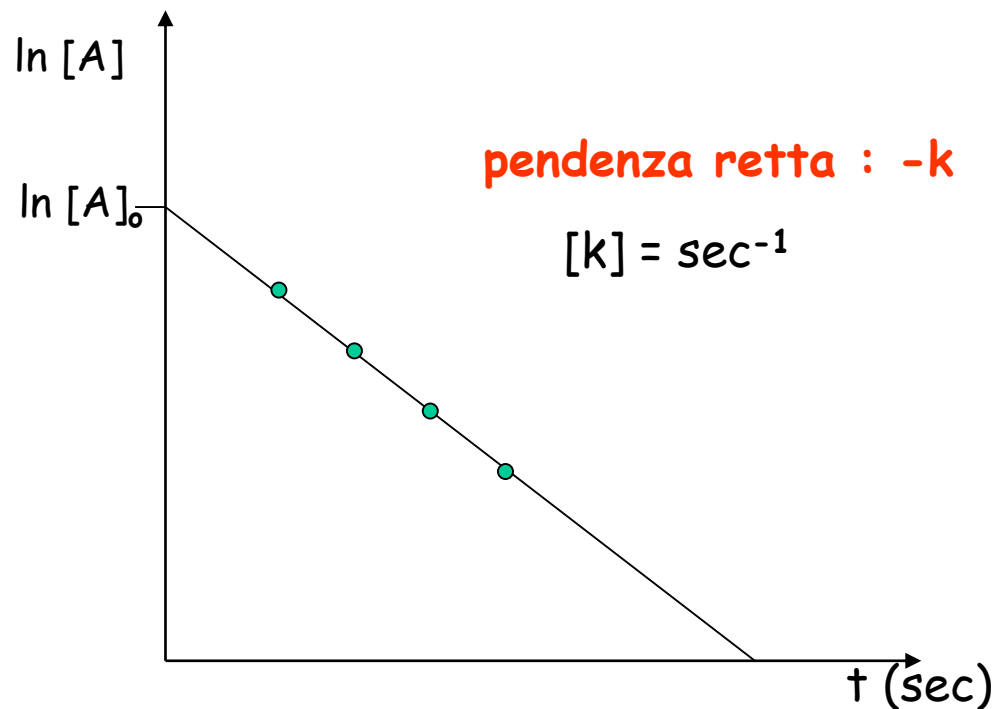
decadimento esponenziale a zero  
del reagente in una reazione del I  
ordine



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

utile per ricavare sperimentalmente  
la costante di velocità

Misurando a vari intervalli di  
tempo la concentrazione di A e  
riportando  $\ln[A]$  vs t, se la  
reazione è del primo ordine si  
deve ottenere una retta



Es. : decomposizione dell'azometano ( $T=600$  K)



$$v = k[\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3]$$

Da misure sperimentali si verifica che è una reazione del I ordine e si  
ricava che  $k=3.6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

# Tempo di Dimezzamento

Un'indicazione utile della  $v$  di una reazione del I ordine è il **tempo di dimezzamento** di una sostanza

Il Tempo di Dimezzamento  $t_{1/2}$  di un reagente è definito come il **tempo necessario per dimezzare la sua concentrazione iniziale**

Per le reazioni del primo ordine:

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \quad \longrightarrow \quad \ln \frac{[A]_0 / 2}{[A]_0} = -kt_{1/2}$$

$$\longrightarrow \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k}$$

**Per una reazione del I ordine  $t_{1/2}$  è indipendente dalla concentrazione iniziale**

# Legge cinetica del Secondo Ordine

Puo'essere integrate per dare espressioni esplicite dell'andamento della conc. dei reagenti nel tempo

Distinguiamo due casi:

- a un componente  $v = k[A]^2$

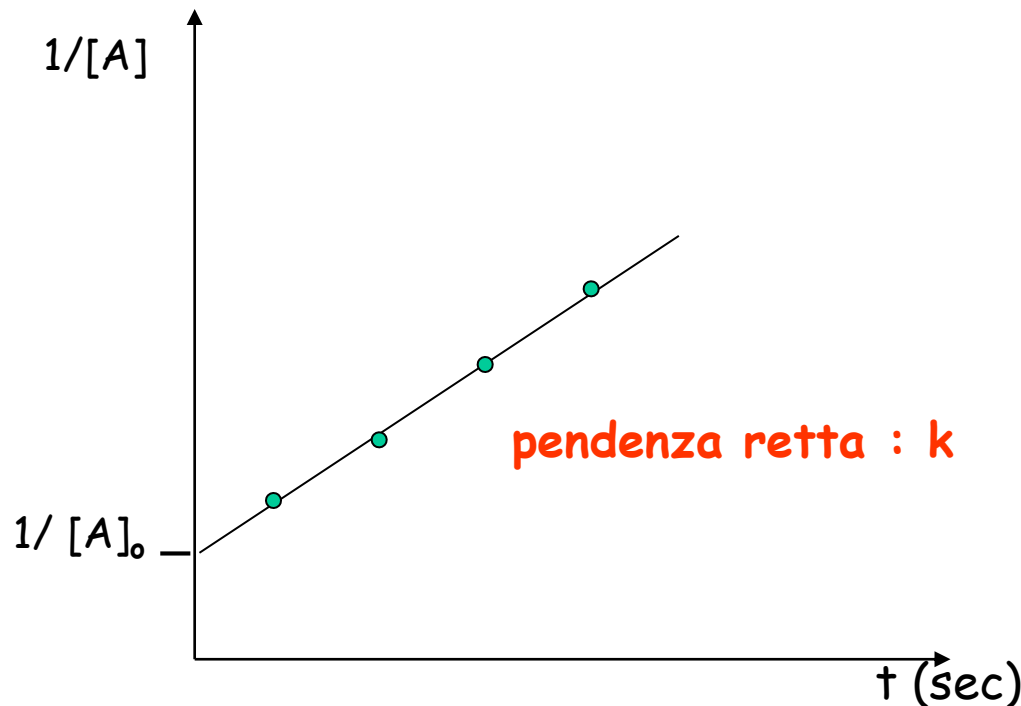
(2° ordine totale, 2° ordine in A)

equazione cinetica differenziale :

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

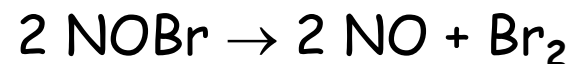
equazione cinetica integrata

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



Per una reazione del II ordine totale, diagrammando  $1/[A]$  vs  $t$  si ottiene una retta di pendenza  $k$

Es. :



$$k = 0.80 \text{ L mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

Tempo di dimezzamento per una cinetica del II ordine a un componente

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

$t_{1/2}$  si trova ponendo  $[A] = 1/2 [A]_0$ .

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

In questo caso  $t_{1/2}$  dipende da  $[A]_0$ .



- a due componenti

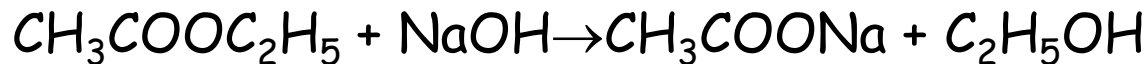
$$v = k[A][B] \quad (2^\circ \text{ ordine totale, } 1^\circ \text{ ordine in A e } 1^\circ \text{ ordine in B})$$

equazione cinetica differenziale :

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

Per poter integrare l'equazione è necessario conoscere come [B] è correlata a [A]

Es.



## Tecnica dell'isolamento

A partire da una reazione del 2° ordine , 1° ordine in ciascuno dei reagenti, si può procedere sperimentalmente in modo da lavorare con un forte eccesso di uno dei due componenti

$$v = k[A][B]$$

Se, ad esempio, si lavora in forte eccesso di reagente B → la conc di B si può considerare costante nel tempo

$$[B]_t \approx [B]_0$$

Allora

$$v = k[A][B] = k_{oss}[A] \quad \text{con } k_{oss} = k [B]_0, \text{ cost. di velocità "apparente"}$$

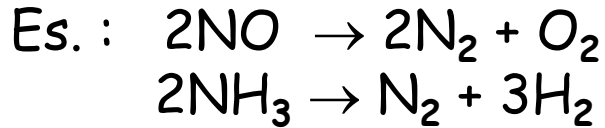
↑  
Legge di pseudo 1° ordine

Si ricava  $k_{oss}$  come pendenza della retta della cinetica di pseudo primo ordine e da questa la  $k$  della reazione considerata

## Reazioni di ordine zero

Poco comuni.

Generalmente sono reazioni in fase gassosa (catalisi in fase eterogenea)

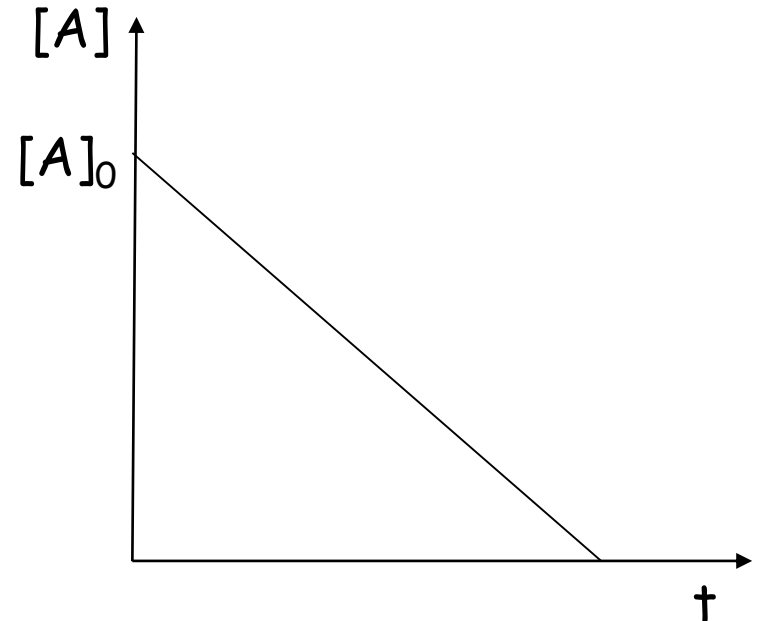


catalizzata da Pt

La velocità è indipendente dalla concentrazione dei reagenti. Si può esprimere nella forma

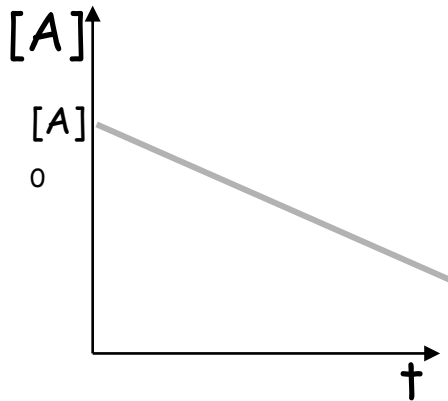
$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k$$

$$[A] = [A]_0 - kt$$



## Ordine zero

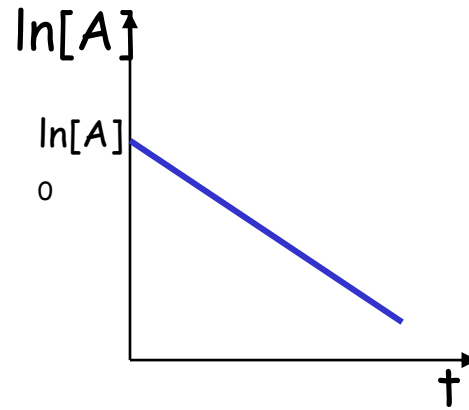
$$[A] = [A]_0 - kt$$



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

## Primo ordine

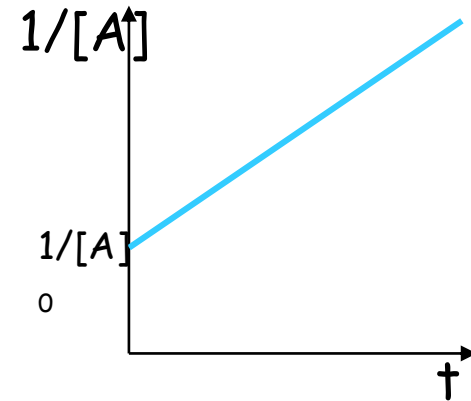
$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$



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

## Secondo ordine

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



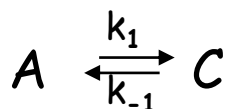
$$t_{1/2} = \frac{1}{[A]_0 k}$$

**N.B. un modo per dedurre l'espressione della legge di velocità dai dati sperimentali è riportarli in grafico secondo le espressioni delle leggi cinetiche integrate**

Quanto visto finora trascura la possibilità che la reazione inversa possa avere importanza : in genere gli studi cinetici si effettuano su reazioni lontane dall'equilibrio.

## Reazioni che tendono all'equilibrio

Nel caso in cui ci si trovasse in prossimità dell'equilibrio è anche possibile valutare la variazione della concentrazione nel tempo. Vediamo il caso di reazioni reversibili del I ordine.



$k_1$  : cost.di vel. della reazione diretta  
 $k_{-1}$  : cost.di vel. della reazione inversa

Si dimostra che da un punto di vista cinetico:

$$K_{eq} \nearrow \frac{[C]_{eq}}{[A]_{eq}} = \frac{k_1}{k_{-1}} \rightarrow K_{eq} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

Relazione che connette una grandezza TD , la  $K_{eq}$ , con parametri di tipo cinetico (rapporto tra le cost. di velocità)

## Urti efficaci ed energia di attivazione (aspetti della teoria delle reazioni chimiche)

Secondo la Teoria delle collisioni, affinché una reazione possa avvenire è necessario che le molecole di R collidano tra loro.

Perché un urto sia efficace deve soddisfare:

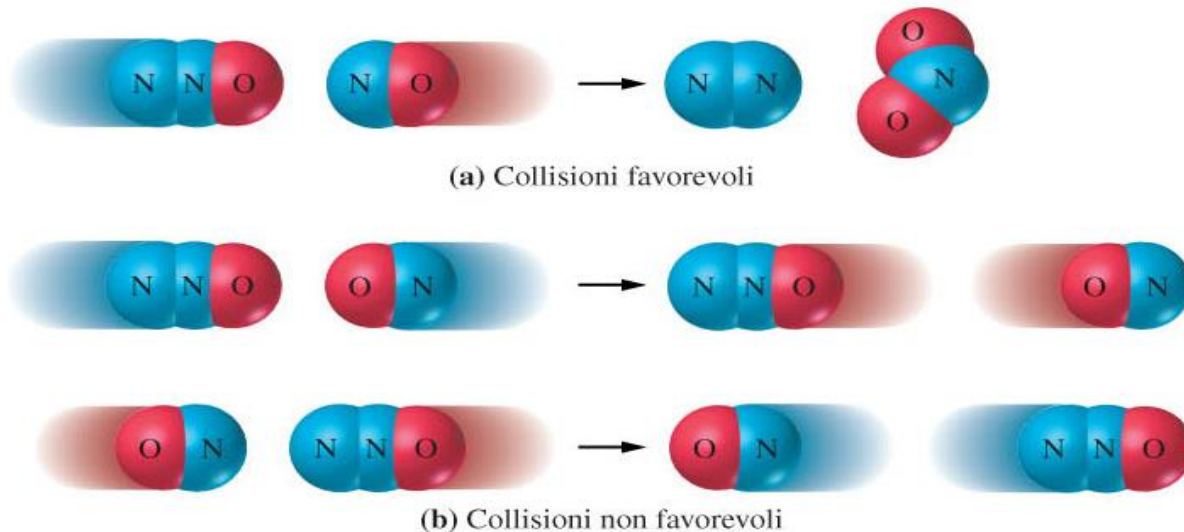
- **requisiti sterici**  
(giusta orientazione dei R al momento dell'urto)
- **energetici**  
(solo gli urti che avvengono con en. cinetica maggiore di un certo valore minimo (**energia di attivazione  $E_a$** ) possono dare origine ai prodotti (Secondo la teoria cinetica dei gas il n. di urti tra molecole in un secondo è  $10^{30}$  .  
Solo una frazione di questi è però efficace per una reazione chimica)

## Requisiti sterici

la corretta orientazione delle molecole nel momento della collisione è un requisito indispensabile per la formazione dei prodotti.

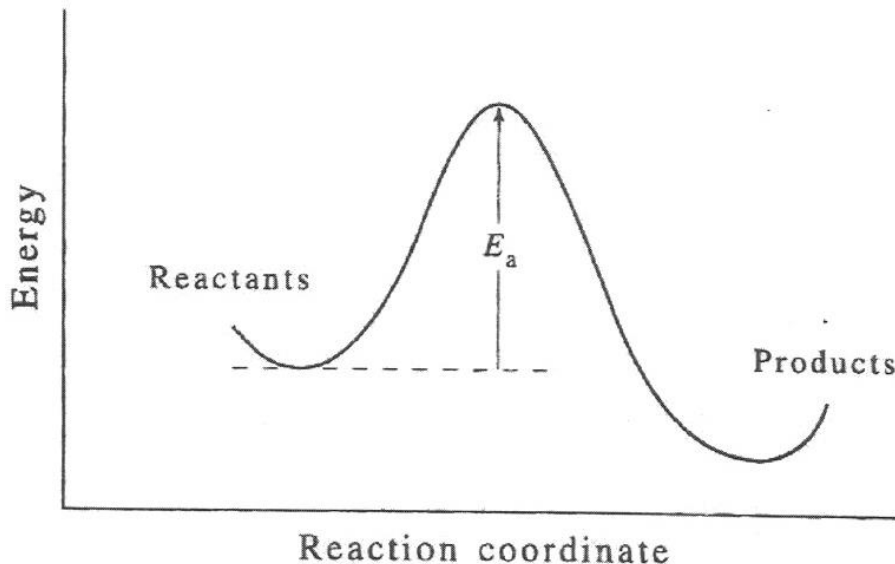
Gli urti sono efficaci se i reagenti hanno la giusta orientazione tra loro al momento dell'urto

Ad es. si considera la reazione seguente



## Requisiti energetici

Solo le collisioni in cui l'energia complessiva delle particelle è uguale o superiore alla **energia di attivazione,  $E_a$** , portano alla formazione dei prodotti



La coordinata di reazione (concetto di tipo geometrico) rappresenta la variazione delle lunghezze di legame e degli angoli di legame che avvengono durante la reazione nel passaggio da R a P



Le reazioni chimiche comportano la rottura e la formazione di legami e questo comporta **variazioni di energia** (energia potenziale)

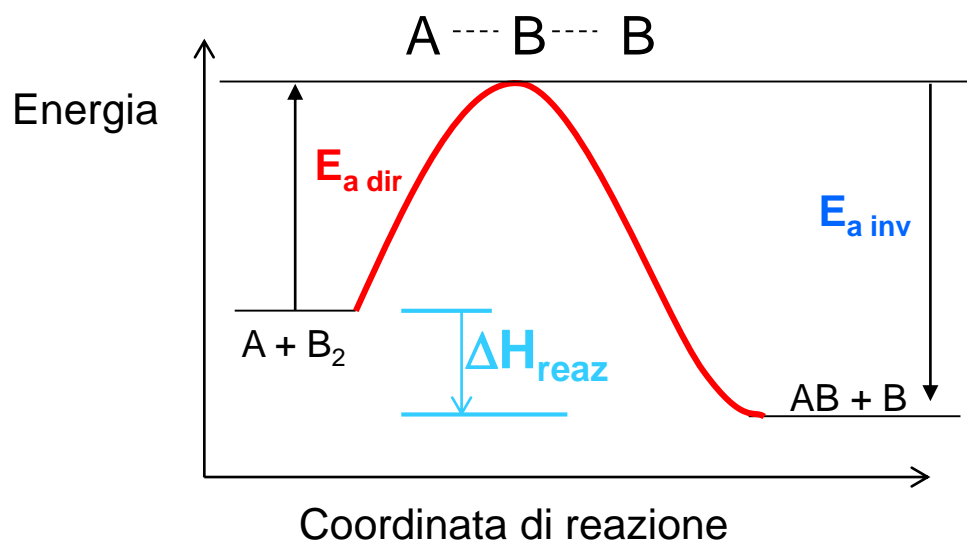


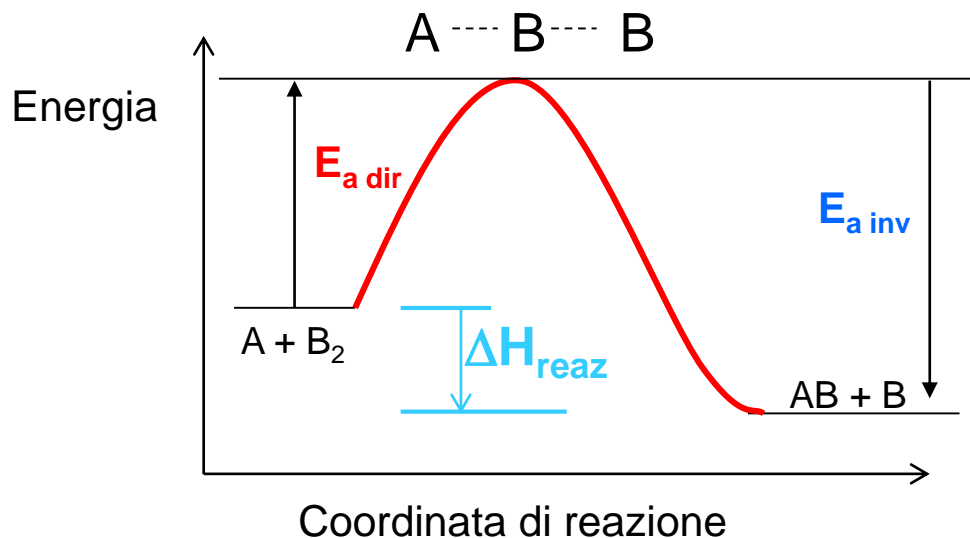
Grafico dell'energia (potenziale) in funzione della coordinata di reazione

L'energia di attivazione,  $E_a$ , è una barriera energetica che separa R da P e rappresenta l'energia minima richiesta affinché l'urto tra i reagenti dia luogo al cosiddetto «**stato di transizione**»

La reazione (diretta) avviene solo se l'energia cinetica delle molecole collidenti è maggiore di  $E_{a \text{ dir}}$ .

$E_{a \text{ inv}}$  è l'en. di attivazione per la reazione inversa.

## Grafico dell'energia (potenziale) in funzione del grado di avanzamento della reazione

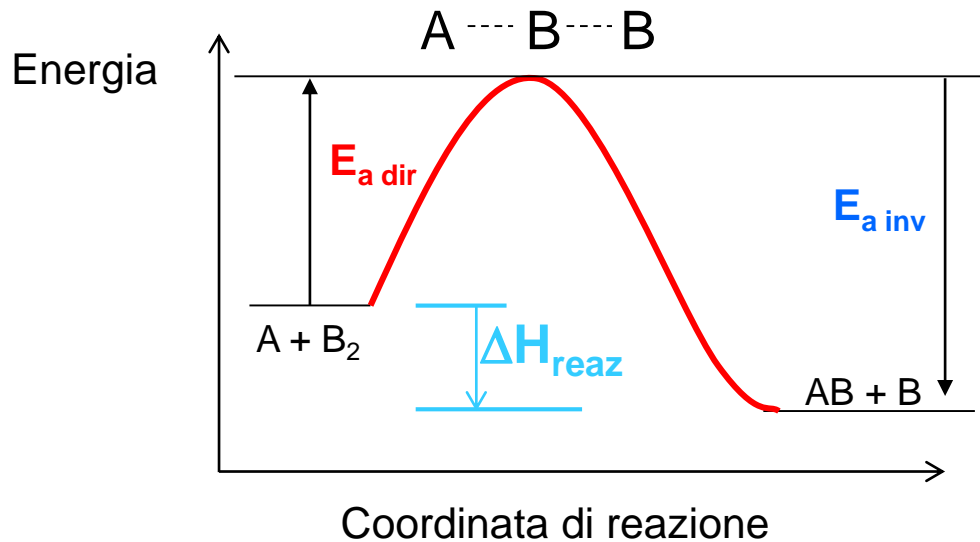


I reagenti hanno una certa energia. Con il progredire della reazione l'energia aumenta fino ad arrivare ad un **massimo (stato di transizione)** e poi diminuisce fino ad arrivare all'energia dei prodotti.

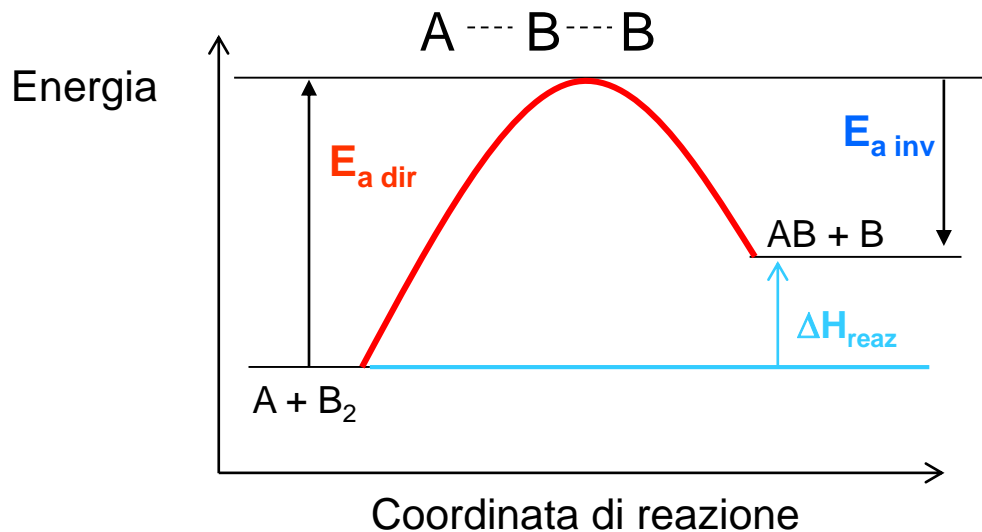
La reazione (diretta) avviene solo se l'energia cinetica delle molecole collidenti è maggiore di  $E_a$ .

La differenza di energia fra il massimo e l'energia dei reagenti corrisponde all'energia di attivazione  $E_{a \text{ dir}}$  per la reazione diretta.  $E_{a \text{ inv}}$  è l'en. di attivazione per la reazione inversa.

$$E_a \text{ diretta} - E_a \text{ inversa} = \Delta H_r$$

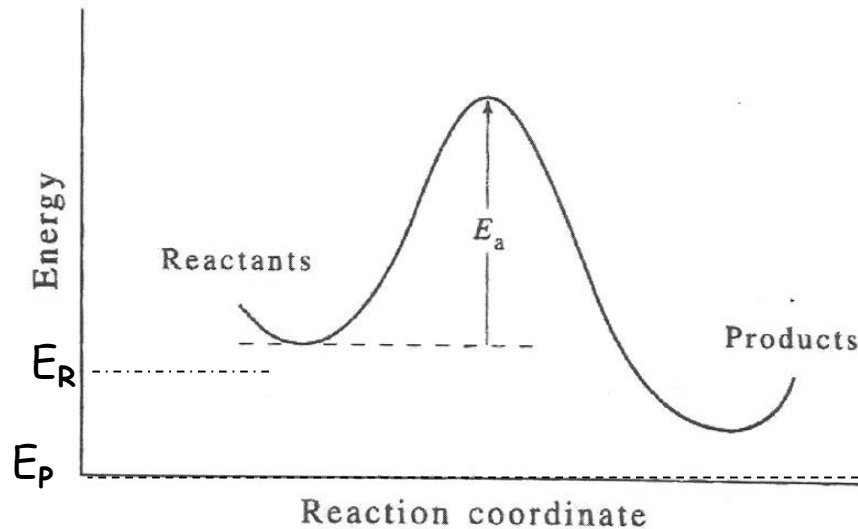


Se l'energia dei P è minore di quella dei R (reazione **esotermica**,  $\Delta H < 0$ ) :  
 **$E_a \text{ dir} < E_a \text{ inv}$**



Se l'energia dei P è maggiore di quella dei R (reazione **endotermica**,  $\Delta H > 0$ ) :  
 **$E_a \text{ dir} > E_a \text{ inv}$**

La velocità di una reazione dipende dal numero di molecole «attivate», ossia di molecole che urtandosi acquisiscono un'energia uguale o maggiore ad  $E_a$

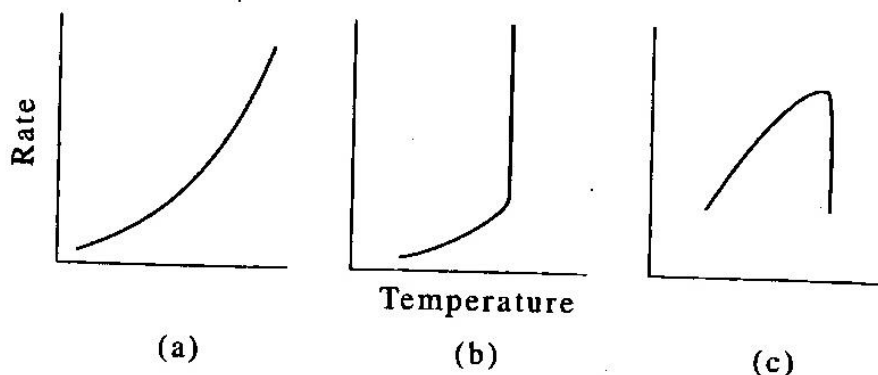


**Sperimentalmente si osserva che la velocità di una reazione chimica dipende dalla T**

La velocità di una reazione può aumentare per:

- effetto dell'aumento della T (incremento del numero di urti e quindi del numero di molecole che possono acquistare un'energia sufficiente ad originare lo stato di transizione)
- effetto della presenza di un opportuno catalizzatore (abbassamento dell' energia di attivazione)

# Dipendenza della velocità di reazione dalla Temperatura



Per la maggior parte delle reazioni chimiche la velocità aumenta con T

FIGURE 26.7

Some examples of the temperature dependence of reaction rates. (a) The most commonly occurring type, where the rate increases essentially exponentially with the reciprocal of the temperature. (b) A reaction that becomes explosive at some threshold temperature. (c) An enzyme-controlled reaction, where the enzyme becomes deactivated at higher temperatures.

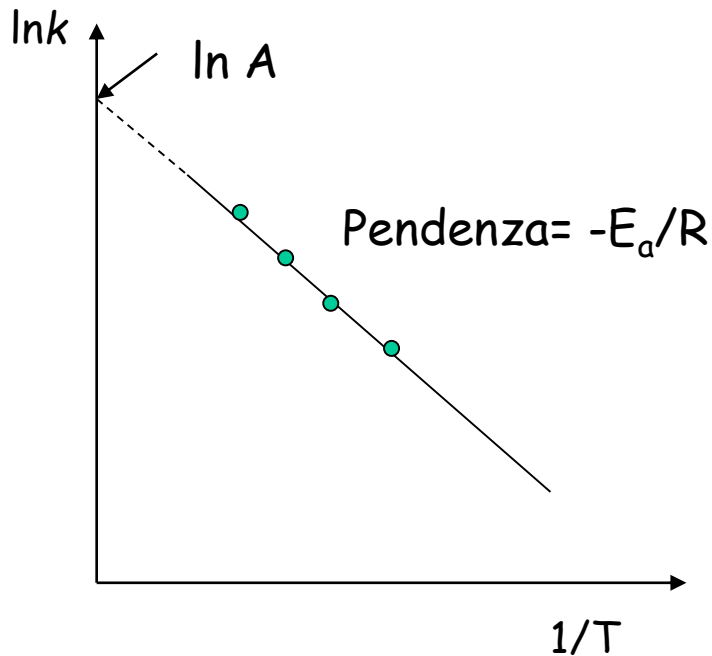
La **relazione tra k e T** si può descrivere attraverso un'equazione empirica, l' **equazione di Arrhenius**

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

in forma lineare

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

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



$A$  ed  $E_a$  sono due parametri (parametri di Arrhenius) che si possono ottenere dal grafico  $\ln k$  vs  $1/T$

$A$  corrisponde all'intercetta a  $1/T=0$ ; è detto *fattore di frequenza* (rappresenta la frequenza degli urti a prescindere dalla loro energia). Quindi

$Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$  rappresenta la frazione di urti efficaci

$E_a$  *energia di attivazione* si ottiene dal **coefficiente angolare** : più  $E_a$  è grande più marcata è la dipendenza di  $k$  da  $T$

un valore alto di  $E_a$  significa che la costante cinetica è fortemente influenzata da  $T$

## Analisi dei dati cinetici e meccanismi di reazione

Il meccanismo di una reazione è rappresentato da una successione di stadi detti **reazioni (step) elementari**, ciascuna delle quali vede la partecipazione di un numero piccolo di molecole/ioni

Ad es la reazione  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$

avviene attraverso 4 step elementari:

- $\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl}$
- $\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$
- $\text{H} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}$
- $2\text{Cl} \rightarrow \text{Cl}_2$

Si osserva che  $\text{H}_2$  e  $\text{Cl}_2$  non reagiscono mai urtandosi direttamente

Gli stadi elementari delle reazioni hanno importanti caratteristiche. Le principali sono:

1. Gli stadi elementari di reazione possono coinvolgere una singola molecola oppure collisioni reattive tra due (al massimo, tre) molecole.

**reazione unimolecolare**,  $\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl}$

una sola molecola isolata si trasforma

**reazione bimolecolare**,  $\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$

due molecole (o atomi) si urtano e reagiscono

2. La legge di velocità per uno stadio elementare può essere scritta sulla base della sua stechiometria (quindi l'equazione cinetica si può ricavare direttamente dall'equazione chimica)
3. La somma di tutti gli stadi elementari costituisce la reazione globale.



Molte reazioni avvengono con meccanismi che implicano numerosi stadi elementari : le molecole si trasformano secondo processi elementari

La cinetica osservabile macroscopicamente (dipendenza temporale delle concentrazioni) è l'esito di un insieme di processi elementari descritti dal **meccanismo di reazione**

Il meccanismo di reazione deve essere dedotto da un insieme di osservazioni sperimentali sia di tipo cinetico che di tipo termodinamico

Si può partire dalla conoscenza dell'espressione cinetica della reazione complessiva e si cerca di trovare un meccanismo che si accordi all'espressione ricavata sperimentalmente

**Cinetica di reazioni complesse:** avvengono in più stadi (ciascuno è rappresentato come uno stadio elementare)

Caso delle **reazioni elementari consecutive** : reazioni che avvengono in più stadi e procedono con la formazione di un **intermedio**. Nel caso più semplice (reazioni unimolecolari consecutive)



Equazioni cinetiche per questo tipo di reazioni:



$$V_{\text{reazione}} = \frac{d[P]}{dt} = k_2[I] \quad \leftarrow \quad \text{equazione da risolvere}$$

$$V_{\text{variaz.di I}} \frac{d[I]}{dt} = k_1[A] - k_2[I]$$

$$V_{\text{scomp.A}} \frac{d[A]}{dt} = -k_1[A]$$

la soluzione di queste equazioni porta ad espressioni molto complicate : è opportuno semplificare

Soluzione della equazione per la scomparsa di A :  
 $[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$

Introduciamo nella seconda equazione e otteniamo:

$$\frac{d[I]}{dt} = k_1 [A]_0 e^{-k_1 t} - k_2 [I]$$

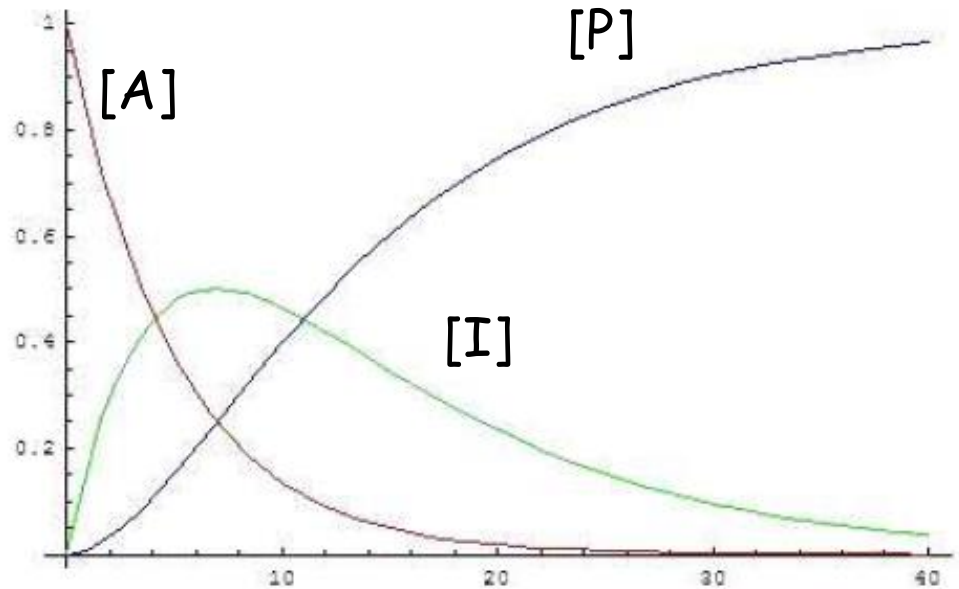
L'equazione si può integrare e si ottiene

$$[I] = \frac{k_1}{k_1 + k_2} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) [A]_0$$

L'espressione per [P] si ricava considerando che in ogni momento

$$[P] = [A]_0 - [A] - [I]$$

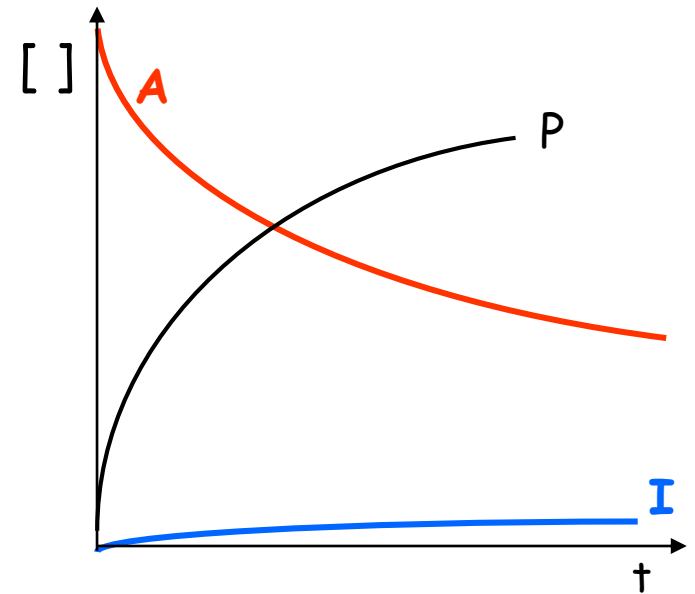
$$[P] = \left\{ 1 + \frac{k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} \right\} [A]_0$$



un'approssimazione utile per risolvere il problema cinetico è  
**l'Approssimazione dello Stato Stazionario (ASS)**

ASS assume che, dopo un breve tempo di «induzione» durante il quale la concentrazione dell'intermedio cresce ( $> 0$ ), la velocità con cui cambia la concentrazione di I sia trascurabile

$$\frac{d[I]}{dt} \approx 0$$



la concentrazione dell'intermedio si può considerare piccola e sostanzialmente costante nel tempo

## Approssimazione dello Stato Stazionario

Questa approssimazione semplifica la discussione degli schemi cinetici.  
Nel caso della reazione



$$\frac{d[I]}{dt} = k_1[A] - k_2[I] \approx 0 \quad \longrightarrow \quad [I] = \frac{k_1}{k_2}[A]$$

$$v = k_2[I] = k_1[A] \quad \longleftarrow \quad \text{ASS}$$

In quali condizioni si realizza?

le due espressioni per  $[I]$  sono coerenti se  $k_2 \gg k_1$  :

la specie **I** (intermedio) si forma lentamente e reagisce velocemente

l'ASS si può applicare tutte le volte che in reazioni consecutive sono presenti intermedi a scarsa stabilità :

## Stadio cineticamente determinante

Abbiamo visto che se  $k_2 \gg k_1$  la velocità dipende solo dalla più piccola delle due costanti cinetiche



Lo stadio  $A \rightarrow I$  è detto stadio cineticamente determinante della reazione

Vale in generale che lo stadio cineticamente determinante è quello più lento del meccanismo e controlla la velocità complessiva della reazione

## Catalizzatori

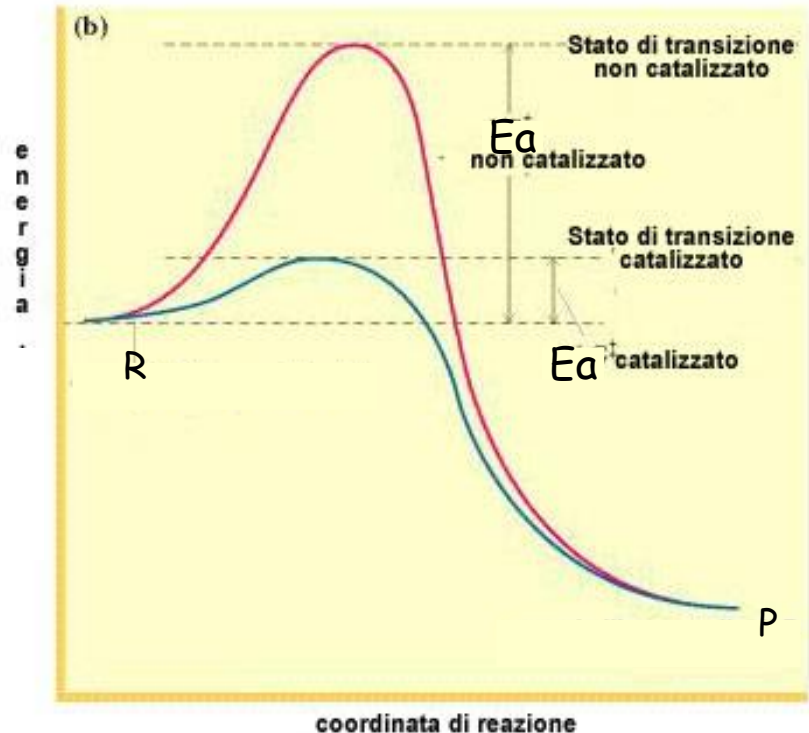
Se l'energia di attivazione di una reazione è elevata, solo una minima frazione di urti sfocia nella reazione.

I catalizzatori abbassano l'energia di attivazione della reazione e quindi aumentano significativamente la  $v$  della reazione aumentata dalla presenza di un catalizzatore

Una reazione chimica che coinvolge un catalizzatore è detta reazione catalizzata e il processo prende il nome di CATALISI

### Azione del catalizzatore:

non influenza il  $\Delta H_r$  né il  $\Delta G_r$  ma è in grado di **abbassare  $E_a$**  attraverso un «percorso alternativo» per la reazione (con una minore  $E_a$ )



## Caratteristiche del catalizzatore:

- agisce anche in concentrazioni minime relativamente alle concentrazioni delle sostanze reagenti.
- è in genere specifico per un determinato tipo di reazione (altissima efficienza).
- non si consuma nella reazione stechiometrica globale, e quindi la sua concentrazione resta inalterata alla fine del processo
- può operare nella **stessa fase** della miscela di reazione, oppure in una **fase distinta**



Catalizzatore eterogeneo  
(catalisi eterogenea)

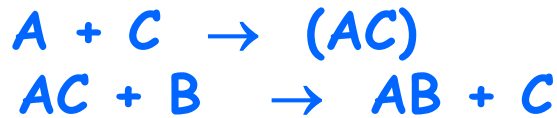


catalizzatore omogeneo  
(Catalisi omogenea)



## Meccanismo di azione del catalizzatore

In termini generali un catalizzatore modifica il «meccanismo di reazione» della reazione considerata attraverso un percorso alternativo con  $E_A$  minore. Lo schema più semplice di intervento del catalizzatore  $C$  è del tipo (per la reazione  $A + B \rightarrow AB$ ):



Il catalizzatore  $C$  viene rigenerato e non si consuma

I catalizzatori possono essere molto efficienti (aumento della  $v$  di reazione di migliaia di volte)

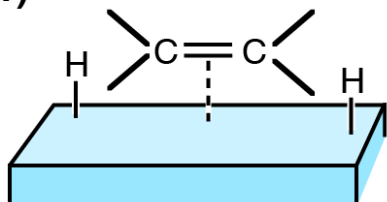
(con efficienze molto alte; anche  $10^{12}$  per gli enzimi)

La catalisi si suddivide essenzialmente in 3 settori:

- Catalisi eterogenea (catalizzatore eterogeneo)
- Catalisi omogenea (catalizzatore omogeneo)
- Catalisi enzimatica

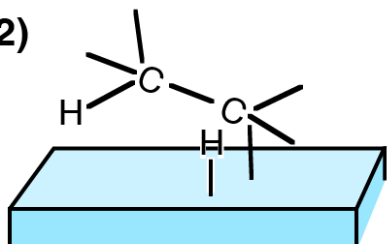
**Es. di catalisi eterogenea : il catalizzatore è un solido, i R sono in fase gassosa** (molti catalizzatori eterogenei sono solidi, (es. quelli utilizzati nelle marmitte catalitiche per depurare i gas di scarico delle automobili))

(1)



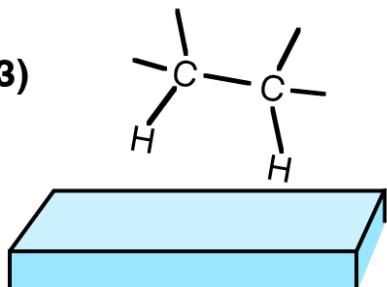
Esempio : **Idrogenazione dell'etilene su un catalizzatore solido**

(2)



L'idrogenazione consiste nel trattare un alchene con  $H_2$  in presenza di un **catalizzatore** insolubile nel mezzo di reazione, generalmente un metallo finemente suddiviso (Pt, Pd, Rh, Ru)

(3)



Sia l'alchene che  $H_2$  interagiscono con la superficie del metallo (adsorbimento):  $H_2$  si dissocia e il legame  $\pi$  di etilene interagisce con la superficie (i due C si attaccano alla superficie).

Entrambe i reagenti sono **attivati** per la **formazione di nuovi legami carbonio-idrogeno** .

Si forma etano che lascia la superficie (desorbimento)

## Catalisi enzimatica

È un tipo di catalisi in cui i catalizzatori sono enzimi ed è alla base di praticamente tutte le reazioni biochimiche.

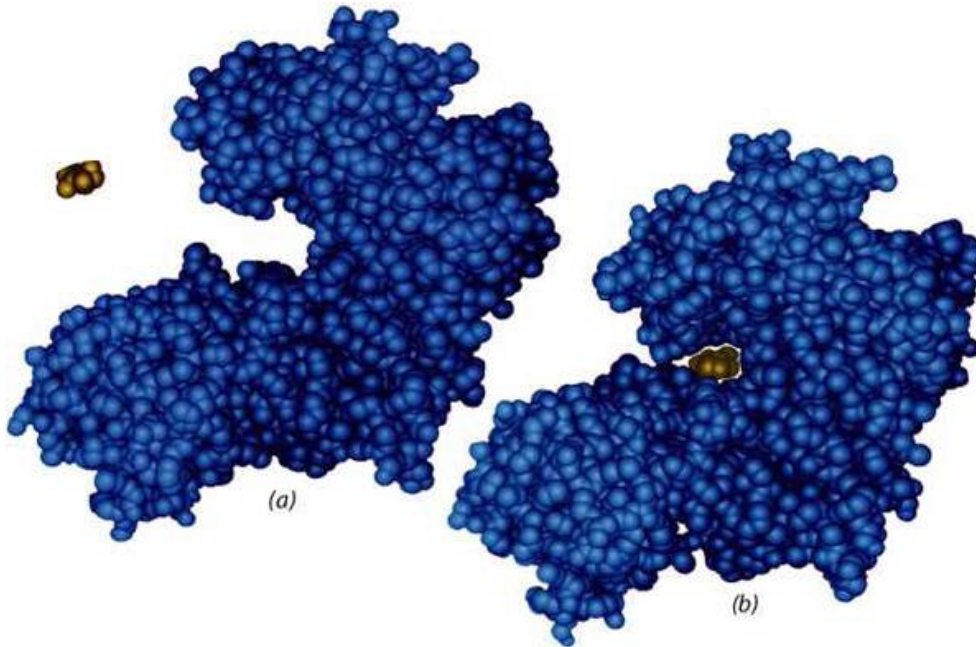
Gli enzimi sono in genere macromolecole proteiche di massa molecolare variabile da  $10^4$  a  $10^6$  g mol<sup>-1</sup>.

La loro attività catalitica dipende dalla sequenza di amminoacidi nella catena e dai loro gruppi funzionali: la complessità della struttura 3D è responsabile della loro elevata specificità.

**L'attività catalitica degli enzimi è altamente specifica**

In una reazione catalizzata da enzimi il reagente è chiamato **SUBSTRATO**. Le porzioni di enzima che vengono a contatto diretto con il substrato (e hanno un ruolo nel processo catalitico) costituiscono il "sito attivo" dell'enzima

Solo substrati con una forma e una grandezza precisa possono legarsi ai gruppi funzionali presenti nel cosiddetto sito attivo dell'enzima

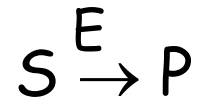


Le interazioni Enzima-Substrato sono di tipo non-covalente

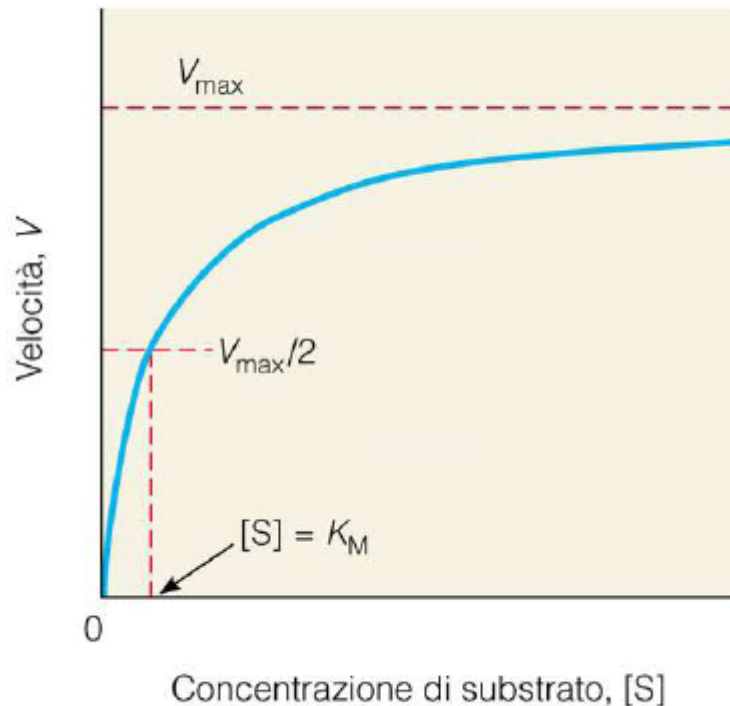
# Meccanismo di Michaelis-Menten per la catalisi enzimatica

## Esempio di reazione con formazione di un intermedio

Consideriamo una reazione in cui un enzima E catalizza la conversione di un substrato S in un prodotto P



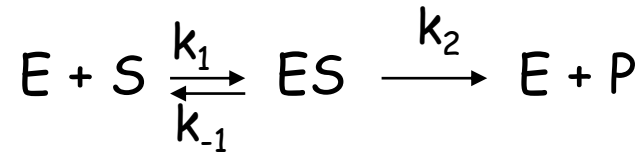
Se si plotta la velocità iniziale di reazione in funzione della [S] si osserva l'andamento riportato in figura



- a basse [S] v è del 1° ordine in [S]
- ad alte [S], v è indipendente da [S] (ordine zero)
- la v aumenta con la conc. di S fino a raggiungere una velocità limite

Questo comportamento è consistente con la saturazione del sito catalitico da parte del substrato

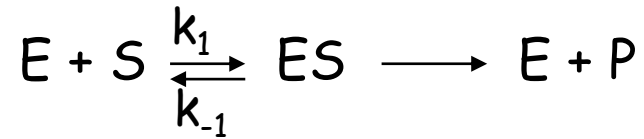
Per spiegare questo andamento sperimentale Michaelis e Menten proposero il seguente schema di reazione



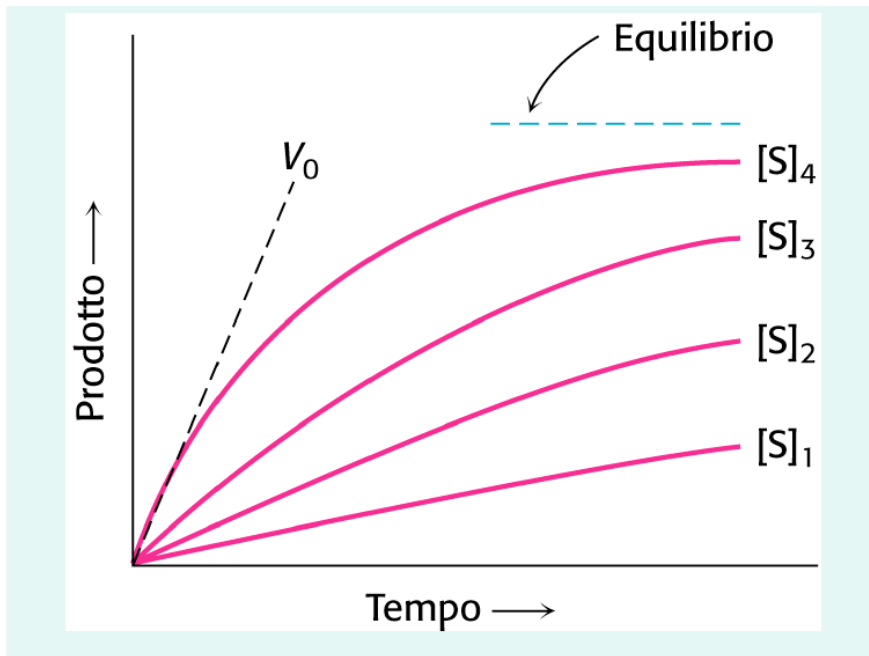
Il I step prevede a una formazione rapida e reversibile del complesso ES (intermedio); il secondo step del meccanismo è lento e determina la velocità globale di reazione e porta alla formazione del prodotto

Secondo questo schema la velocità di catalisi è proporzionale alla [ES] e a  $k_2$

$$v_{catalisi} = \frac{d[P]}{dt} = k_2[ES] \quad \text{con: } k_2 = k_{cat}$$

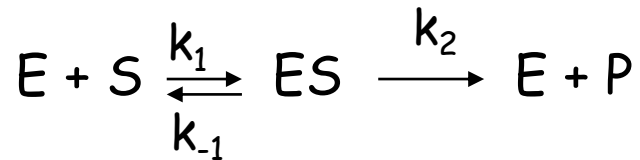


Nelle misure sperimentali di  $v$  in funzione della  $[S]$ , un problema è la variazione di  $[S]$  nel tempo. Per questo si considera la velocità iniziale.



L'assunzione fondamentale del modello di M-M è che il complesso ES sia presente in piccola quantità e che la sua concentrazione sia praticamente costante : **ossia che si raggiunga velocemente lo STATO STAZIONARIO in cui [ES] rimane costante**

$$\frac{d[ES]}{dt} = 0$$



applicando ASS

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] = 0$$

secondo cui la velocità di formazione di ES è uguale alla velocità della sua demolizione



Si ricava [ES] :

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

La concentrazione di enzima libero [E] non è misurabile ma si può scrivere che

$$[E_T] = [E] + [ES] \longrightarrow [E] = [E_T] - [ES]$$

Introducendo l'espressione per [E] nell'equazione per [ES] e rimaneggiando si ottiene

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

A questo punto [ES] è espressa in termini di concentrazioni misurabili e di conseguenza anche  $v_{\text{catalisi}}$  lo sarà

Introducendo l'espressione per [ES] nella relazione per la velocità di catalisi e dividendo sopra e sotto per  $k_1$  si ottiene:

$$\Rightarrow v_{catalisi} = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2[E_T][S]}{K_M + [S]} \quad \text{con} \quad K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

↑  
costante di Michaelis

La velocità di reazione dipende:

- linearmente dalla conc. di enzima
- in modo più complesso dalla conc. di substrato

Possiamo porre:

$$k_2[E_T] = v_{\max}$$

$$\Rightarrow v_{catalisi} = \frac{v_{\max}[S]}{K_M + [S]}$$

↑

In questa forma la velocità dipende solo dalla concentrazione di substrato

**equazione di Michaelis-Menten**

$$v_{catalisi} = \frac{v_{max} [S]}{K_M + [S]}$$

- a basse [S] , quando [S]  $\ll$   $K_M$  :

$$v_{catalisi} = \frac{v_{max} [S]}{K_M} = k' [S]$$

cinetica del 1° ordine in [S]

- ad alte [S] , quando [S]  $\gg$   $K_M$  :

$$v_{catalisi} = v_{max} = \text{cost}$$

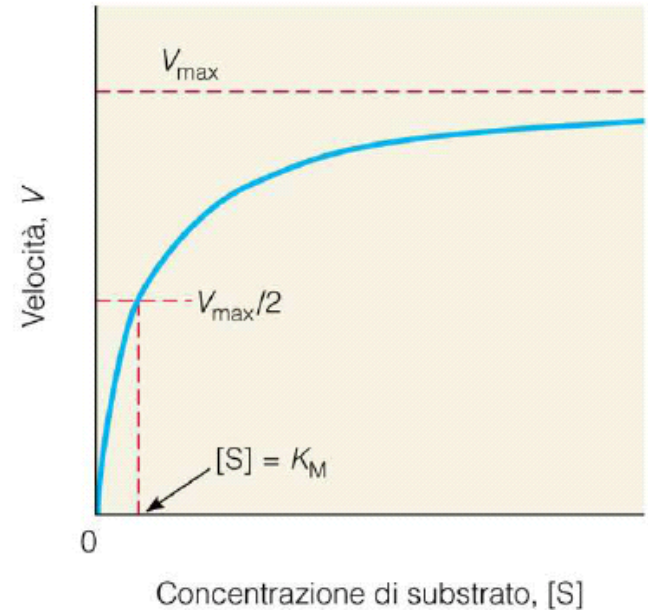
cinetica di ordine zero

quando [S] è alta tutto il substrato è legato all'enzima

⇒ la velocità è la vel. massima

-  $K_M$  è uguale alla concentrazione di substrato alla quale l'attività catalitica dell'enzima è la metà di quella massima

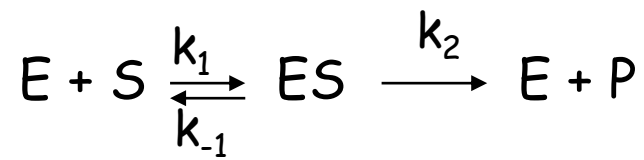
$$v_{cat} = \frac{1}{2} v_{max} \text{ quando } K_M = [S]$$



Il limite max alla  $v$  di catalisi è legato alla formazione del **complesso enzima-substrato,  $ES$** .

Essendo  $v$  proporzionale alla concentrazione di  $ES$ , quando tutto l'enzima è complessato con il substrato (**siti attivi dell'enzima saturati**) la velocità raggiunge il suo valore massimo.

Per quanto si aumenti la concentrazione del substrato, la concentrazione di  $ES$  resterà costante, e con essa anche la  $v$  di reazione (prop. a conc di  $ES$ ).



Significato di  $K_M$

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

$K_M$  è una costante riproducibile ed indipendente dalla conc. di enzima

- Abbiamo visto che è uguale alla concentrazione di substrato alla quale l'attività catalitica dell'enzima è la metà di quella massima
- Inoltre poiché  $k_2 \ll k_{-1}$  allora

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \approx \frac{k_{-1}}{k_1}$$

per cui  $K_M$  è legata alla costante di dissociazione del complesso Enzima-Substrato,  $K_S$

$$\frac{k_{-1}}{k_1} = \frac{[E][S]}{[ES]} = K_S$$

$K_M$  è correlata alla costante di dissociazione del complesso ES; quando  $[ES]$  ha raggiunto il valore stazionario  $K_M$  corrisponde alla costante di dissociazione del complesso ES

$$\frac{k_{-1}}{k_1} = \frac{[E][S]}{[ES]} = K_S$$

ed è una misura dell'affinità enzima-substrato.  
Quindi :

- $K_M$  piccola : alta affinità E-S
- $K_M$  grande : bassa affinità E-S
- per enzimi molto efficienti  $K_M \sim 10^{-8}$
- per enzimi poco efficienti (che formano complessi deboli con S)  $K_M \sim 1$

## Significato di $v_{\max}$

$v_{\max}$  è legata a  $k_2$

$$v_{\max} = k_2[ES] = k_2[E_T]$$

velocità di catalisi quando tutto l'enzima è combinato con il substrato

$$\longrightarrow k_2 = \frac{v_{\max}}{[E_T]}$$

La velocità massima diviso la concentrazione di siti attivi dell'enzima è definita **NUMERO DI TURNOVER**

**NUMERO DI TURNOVER** è quindi il numero massimo di molecole di substrato che possono essere convertite in molecole di prodotto in un secondo da un sito attivo dell'enzima, quando tutto l'enzima è saturato.

$$k_2 = \frac{\text{n. moli S trasformate in P nell'unità di tempo}}{\text{n. moli totali di enzima}}$$

$k_2$  ha dimensioni  $\text{sec}^{-1}$

## Determinazione di $K_M$ e $v_{\max}$

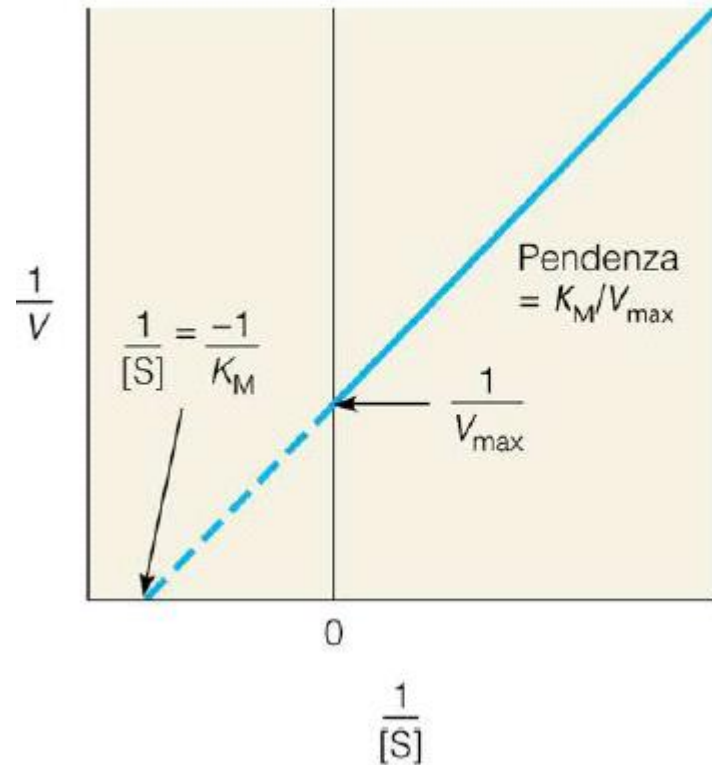
$$v_{\text{catalisi}} = \frac{v_{\max} [S]}{K_M + [S]}$$

$$\frac{1}{v_{\text{cat}}} = \frac{1}{v_{\max}} + \frac{K_M}{v_{\max} [S]}$$

Nota  $v_{\max}$  si può ricavare  $k_2$

$$k_2 [E_T] = v_{\max}$$

Il valore di  $K_M$  si può ricavare dall'intersezione con l'asse x (per  $1/v_{\text{cat}}=0$ )





razionalizzazione del comportamento cinetico di molte reazioni enzimatiche:

- concetto di stato stazionario,
  - $[E_T]$  trascurabile rispetto a  $[S]$
  - $K_S$  rappresenta la costante di dissociazione del complesso  $ES$ ,
  - la velocità della reazione  $v = k_{cat} [ES]$
  - significati delle costanti cinetiche  $K_M$  e  $V_{max}$
- e abbiamo in mano uno strumento matematico che si basa su quantità facilmente misurabili come la  $[S]$  e  $v$ .

Es: della  $K_M$  (o  $K_S$ ): se la consideriamo solo come la costante di dissociazione di  $ES$ , per determinarle bisogna conoscere  $[E]$ ,  $[ES]$  e  $[S]$  all'equilibrio;

sapendo che coincide con la  $[S]$  che garantisce una  $v = \frac{1}{2} V_{max}$  basterà determinare sperimentalmente come varia  $v$  al variare di  $[S]$ .

Enzima	Substrato	$K_M$ ( $\mu\text{M}$ )
Chimotripsina	Acetil-L-triptofanamide	5000
Liozima	Esa- <i>N</i> -acetilglucosamide	6
$\beta$ -Galattosidasi	Lattosio	4000
Treonina deaminasi	Treonina	5000
Anidraasi carbonica	$\text{CO}_2$	8000
Piruvato carbossilasi	Piruvato	400
	$\text{HCO}_3^-$	1000
	ATP	60

Tabella 1: Valori di  $K_M$  per alcuni enzimi

Enzima	Numero di turnover (al secondo)
Anidraasi carbonica	600000
3-Chetosteroidi isomerasi	280000
Acetilcolinesterasi	25000
Lattato deidrogenasi	1000
Chimotripsina	100
DNA polimerasi I	15
Triptofano sintetasi	2
Liozima	0,5

Tabella 2: Numero massimo di turnover per alcuni enzimi