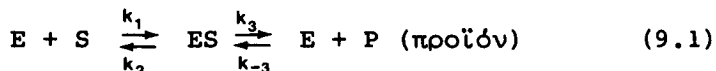


ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 9

9.1. Κινητική ένζυματικών αντιδράσεων

Τά ένζυμα είναι πρωτεΐναι αϊ όποζαι δροϋν ώς είδικοί καταλύται αντιδράσεων είς βιολογικά συστήματα (βιολογικοί καταλύται). Δεδομένου ότι είναι μακρομόρια θεωροϋνται ώς έτερογενείς καταλύται. Τά ένζυμα διά τήν δρᾶσιν των, συνήθως, άπαιτοϋν μίαν μή πρωτεϊνικής φύσεως ούσίαν καλουμένην συνένζυμον, τό όποϊον ύφίσταται όξειδωσιν ή άναγωγήν είς τόν κύκλον τής καταλύσεως. Κύριον χαρακτηριστικόν τών ένζύμων, ώς καταλυτών, είναι ή έξαιρετικώς μεγάλη καταλυτική αλλά και έξειδικευμένη δρᾶσις αύτών έναντι τών συνήθων καταλυτών, σχετιζομένη κατά κάποιον τρόπον μέ τήν φύσιν, τήν άπόστασιν και τήν σύμφωνον δρᾶσιν τών ένεργών ομάδων (κέντρων) τοϋ καταλύτου.

Ή κινητική τών δι' ένζύμων καταλυομένων αντιδράσεων έρμηνεύεται διά τής θεωρίας Michaelis-Menten, κατά τήν όποϊαν τό ένζυμον, E, και τό ύπόστρωμα, S, σχηματίζουν ένδιάμεσον σύμπλοκον, ES, τό όποϊον διασπάται περαιτέρω, κατά τό σχήμα:



Ή αντίστροφος αντίδρασις μεταξύ E και P πρός σχηματισμόν τοϋ συμπλόκου ES είναι συνήθως άμελητέα, και κυρίως είς τά πρώτα στάδια τής αντιδράσεως, ότε ή συγκέντρωσις τοϋ P είναι πολύ μικρά. Μέ τήν παραμέλησιν αύτήν ή ταχύτης μεταβολής τοϋ συμ-

πλόκου ES φθάνει τήν στάσιμον κατάστασιν, κατά τήν οποίαν ἡ ταχύτης σχηματισμοῦ τοῦ συμπλόκου ES καθίσταται ἴση πρὸς τήν ταχύτητα διασπάσεως αὐτοῦ, ἦτοι:

$$\text{ταχύτης σχηματισμοῦ } ES = k_1 [E] [S]$$

$$\text{ταχύτης διασπάσεως } ES = k_2 [ES] + k_3 [ES]$$

Ἄρα εἰς τήν στάσιμον κατάστασιν ἔχομεν:

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1 [E] [S] - k_2 [ES] - k_3 [ES] = 0 \quad (9.2)$$

Ἐπομένως ἡ συγκέντρωσις τοῦ συμπλόκου ES, εἰς τήν στάσιμον κατάστασιν, εἶναι:

$$[ES] = \frac{k_1 [E] [S]}{k_2 + k_3} = \frac{[E] [S]}{K_m} \quad (9.3)$$

ὅπου ἡ σταθερά

$$K_m = \frac{k_2 + k_3}{k_1} \quad (9.4)$$

χαρακτηρίζεται ὡς σταθερά Michaelis.

Ἡ σταθερά Michaelis ἰσοῦται πρὸς τήν σταθεράν διαστάσεως τοῦ συμπλόκου ES, εὐρισκομένου ἐν ἰσορροπίᾳ μετὰ τοῦ ἐλευθέρου ἐνζύμου καὶ ὑποστρώματος. Μεγάλη τιμὴ αὐτοῦ ὑποδηλοῖ ἀσταθὲς σύμπλοκον. Ἐάν $k_2 \gg k_3$ τότε:

$$K_m \approx \frac{k_2}{k_1} \quad (9.5)$$

Ἡ συγκέντρωσις τοῦ ἐλευθέρου ἐνζύμου E εἶναι:

$$[E] = [E_0] - [ES] \quad (9.6)$$

ὅπου $[E_0]$ ἡ ἀρχικὴ συγκέντρωσις τοῦ ἐνζύμου. Ἡ σχέσις αὐτὴ προκύπτει ἐκ τῆς παραδοχῆς ὅτι τὸ ἐνζυμιον ὑφίσταται ὑπὸ τὰς δύο μόνον μορφάς, τοῦ ἐλευθέρου ἐνζύμου καὶ τοῦ συμπλόκου.

Ἐκ τῶν ἐξισώσεων (9.3) καὶ (9.6) λαμβάνομεν:

$$[ES] = \frac{([E_0] - [ES]) [S]}{K_m} \quad (9.7)$$

είτε

$$[ES] = \frac{[E_0][S]}{K_m + [S]} \quad (9.8)$$

Συνεπώς η ταχύτης αντίδρασεως του συμπλόκου προς σχηματισμόν του προϊόντος είναι:

$$v = -\frac{d[S]}{dt} = k_3[ES] = \frac{k_3[E_0][S]}{K_m + [S]} \quad (9.9)$$

Διά δεδομένην ποσότητα ένζυμου, $[E_0]$, αύξησις της αρχικής ποσότητος του υποστρώματος, $[S_0]$, (καί άρα καί του S), έχει ως αποτέλεσμα τόν κορεσμόν της έπιφανείας του ένζυμου διά του υποστρώματος. Όταν φθάσωμεν εις τό στάδιον τουτο, η ταχύτης της αντίδρασεως λαμβάνει την μεγίστην τιμήν, v_{max} , διά δεδομένην τιμήν E_0 . Προς άπλοποίησιν του συμβολισμού, γράφομεν, εις τό παρόν κεφάλαιον, αντί $v_{max} = v$. Άρα:

$$v = \lim_{s \rightarrow \infty} v = \lim_{s \rightarrow \infty} \frac{k_3[E_0][S]}{K_m + [S]} \quad (9.10)$$

$$\eta \quad v = \lim_{s \rightarrow \infty} \frac{k_3[E_0]}{\frac{K_m}{[S]} + 1} \quad (9.11)$$

$$\Delta\acute{\iota}\alpha \quad [S] \rightarrow \infty, \quad 1/[S] \rightarrow 0 \quad \text{καί} \quad \frac{K_m}{[S]} + 1 \rightarrow 1$$

$$\text{καί άρα:} \quad v = k_3[E_0] \quad (9.12)$$

θέτοντες την τιμήν ταύτην εις την έξίσωσιν (9.10) λαμβάνομεν:

$$v = \frac{v[S]}{K_m + [S]} \quad (9.13)$$

Έκ της προηγουμένης έξισώσεως λαμβάνομεν:

$$\frac{1}{v} = \frac{v[S]}{K_m + [S]} = \frac{K_m}{v[S]} + \frac{1}{v} \quad (9.14)$$

θέτοντες εις διάγραμμα $1/v = f(1/[S])$ λαμβάνομεν εύθειαν μέ κλίσιν K_m/v καί τεταγμένην επί την άρχήν $1/v$.

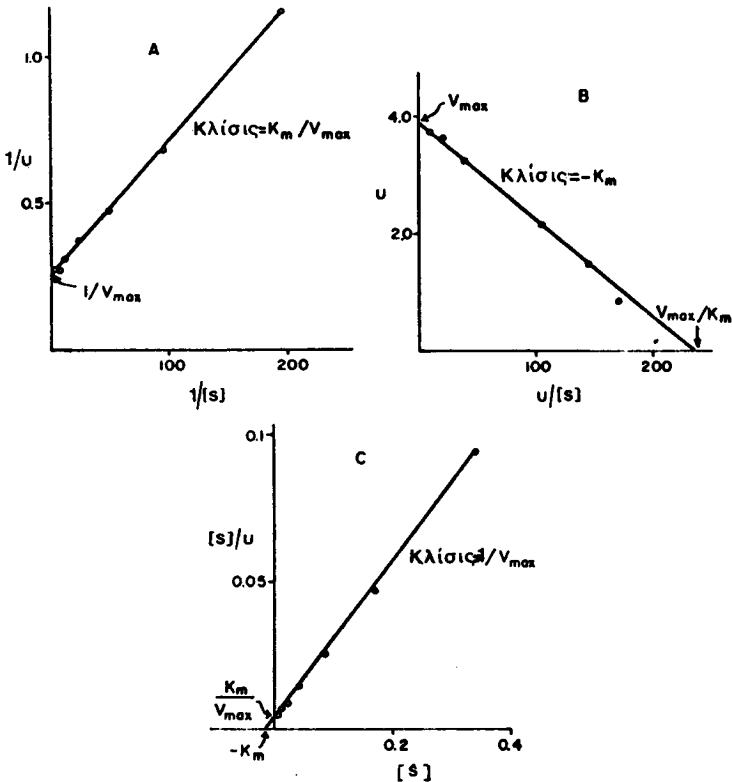
Διά πρακτικούς σκοπούς τροποποιούμεν τήν ἐξίσωσιν (9.13) ὡς κάτωθι :

$$\frac{[S]}{u} = \frac{K_m}{V} + \frac{1}{V} [S] \quad (9.15)$$

εἴτε

$$u = - \frac{u}{[S]} K_m + V \quad (9.16)$$

Οὕτως εἰς διάγραμμα $[S]/u=f[S]$ λαμβάνομεν εὐθεῖαν μέ κλίσιν $1/V$ καί τεταγμένην ἐπί τήν ἀρχήν K_m/V . Ὅμοίως εἰς διάγραμμα $u=f(u/[S])$ λαμβάνομεν εὐθεῖαν μέ κλίσιν $-K_m$ καί τεταγμένην ἐπί τήν ἀρχήν V . Τό σχῆμα (9.1) ἀποδίδει τὰς ὡς ἄνω περιπτώσεις A,B,C.



Σχ 9.1.

Τοιαύτα διαγράμματα χρησιμοποιούνται εύρως εις τόν προσ -
διορισμόν τῆς K_m .

Ἐφ' ὅσον $[E_0]$ εἶναι γνωστόν, ἡ V δίδει τήν k_3 , σχέσις (9.12).
Ἐκ τῆς k_3 καί K_m εὐρίσκομεν τήν σταθεράν σχηματισμοῦ τοῦ
συμπλόκου $[ES]$. Αἱ k_1 καί k_2 πρέπει νά προσδιορισθοῦν δι' ἐ-
τέρων μεθόδων, π.χ. διά μετρήσεων τῆς ταχύτητος πρό τῆς ἀ-
ποκαταστάσεως τῆς στασίμου καταστάσεως κλπ.

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (9.13) προκύπτει ὅτι, ἐάν ἡ συγκέντρω-
σις $[S]$ εἶναι ἀρκούντως μικρά, ὥστε νά δύναται νά παραληφθῆ
ἐναντι τοῦ K_m , τότε:

$$v = -\frac{d[S]}{dt} = \frac{k_3[E_0][S]}{K_m} = \frac{V}{K_m} [S] \quad (9.17)$$

Διά δεδομένην ποσότητα ἐνζύμου, $[E_0]$, τό V εἶναι σταθερόν καί
ἄρα δι' ὀλοκληρώσεως λαμβάνομεν:

$$[S] = [S_0] e^{-\left(\frac{V}{K_m}\right)t} \quad (9.18)$$

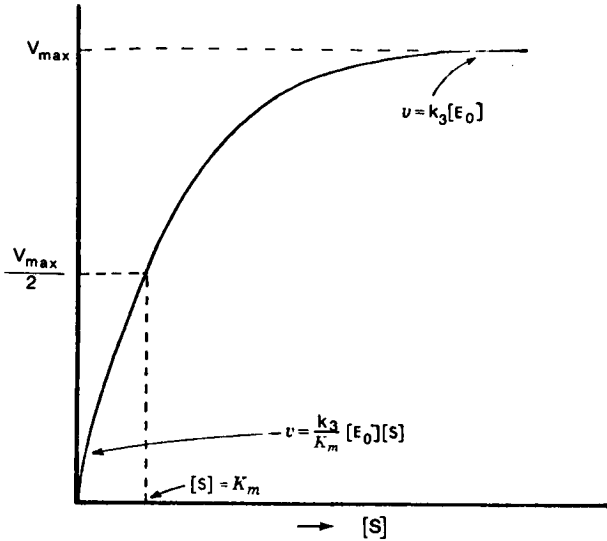
Ἡ ἀντίδρασις εἶναι πρώτης τάξεως ὡς πρός τήν συγκέντρω-
σιν τοῦ ὑποστρώματος.

Ἐάν ἀντιθέτως $[S] \gg K_m$, τότε:

$$v = -\frac{d[S]}{dt} = V \quad (9.19)$$

καί ἐπομένως εἶναι μηδενικῆς τάξεως ὡς πρός τήν συγκέντρω-
σιν τοῦ ὑποστρώματος. Εἰς ἀμφοτέρας τὰς περιπτώσεις εἶναι
πρώτης τάξεως ὡς πρός τήν ὀλικήν συγκέντρωσιν τοῦ ἐνζύμου.
Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (9.13) εἶναι προφανές ὅτι διά $K_m = [S]$ ἔχο-
μεν τό ἡμισυ τῆς μεγίστης ταχύτητος V . Τό σχῆμα (9.2) ἀπο-
δίδει τὰς ὡς ἄνω περιπτώσεις.

Ὁ καθορισμός ὁμως τοῦ μηχανισμοῦ τῆς ἀντιδράσεως ἀπαι-
τεῖ καί ἄλλας πληροφορίας, δεδομένου ὅτι εἰς πολλάς περι-
πτώσεις ἔχομεν καί ἕτερα σύμπλοκα κατά τήν πορείαν τῆς ἀν-
τιδράσεως. Πέραν τούτου εἰς ἀντιδράσεις μέ δύο ὑποστρώματα,
ὡς καί εἰς ἀντιδράσεις παρουσίᾳ παρεμποδιστῶν ἐμφανίζονται
περιπλοκαί.

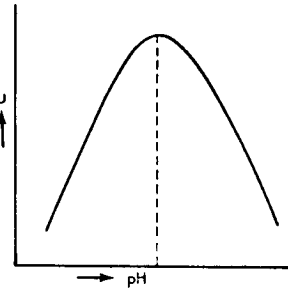


Σχ. 9.2.

Άλλη περιπλοκή εμφανίζεται όταν η ταχύτης δεν λαμβάνει οριακή τιμήν, αλλά διέρχεται δι'ένός μεγίστου, λόγω της προσθήκης έτέρου υποστρώματος είς τό σύμπλοκον.

Διά μεταβολής του pH, έν γένει, η ταχύτης τών ένζυμα - τικών αντίδράσεων διέρχεται δι'ένός μεγίστου, σχήμα (9.3).

Ή βασική ιδέα διά τήν εξήγησιν τής τοιαύτης εξαρτήσεως, εΐναι ότι τό ενεργόν κέντρον του ένζύμου δύναται νά εύρίσκειται είς διαφόρους καταστάσεις ίονισμού, ήτοι:



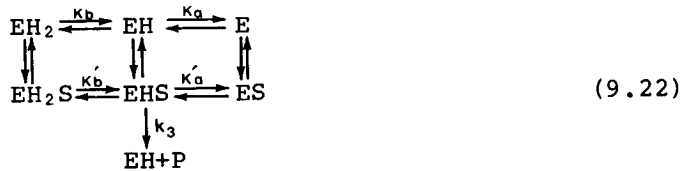
Σχ. 9.3.



όπου η μορφή EH_2 έχει έν επί πλέον θετικόν φορτίον έναντι του EH και τουτο έναντι του E . Αί σταθεραί διασπάσεως παράστανται υπό τής K_b και K_a . Έκάστη μορφή δύναται ν'αντιδράση μετά του υποστρώματος, τό όποϊον διά τήν απλότητα θεωρούμεν ως μή ίονιζόμενον, και έπομένως τό σύμπλοκον δύναται νά εύρίσκειται υπό τας έξής μορφάς ίονισμού:



Εάν μόνον η μορφή EHS οδηγεί εις τὰ προϊόντα, τό σχήμα τής αντιδράσεως θά εἶναι:



Διά πρακτικούς λόγους, ένταῦθα, τὰ ὑδρογονιόντα παρελήφθησαν, αἱ δέ σταθεραί ἰονισμοῦ K εἶναι:

$$K_b = \frac{[\text{EH}][\text{H}^+]}{[\text{EH}_2]} \quad \text{κλπ.}$$

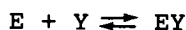
Οὕτως εἰς ὄξινον διάλυμα ἡ ἰσορροπία εἶναι μετατοπισμένη πρός τ'ἀριστερά καί τό ἐνζυμον εὐρίσκεται κυρίως ὡς EH_2 , τό δέ σύμπλοκον ὡς EH_2S . Ἐφ'ὅσον ὑπετέθη ὅτι τό EH_2S δέν δίδει ἀπ' εὐθείας προϊόντα, ἡ ταχύτης ἀντιδράσεως τοῦ EHS (ἀντιδρῶσα μορφή) εἶναι μικρά. Ὁμοίως εἰς βασικόν διάλυμα ἔχομεν κυρίως τὰς μορφάς E καί ES καί ἡ ταχύτης εἶναι ἐπίσης μικρά. Εἰς ἐν ἐνδιάμεσον pH, ἡ συγκέντρωσις τοῦ EHS εἶναι μεγίστη καί ὡς ἐκ τούτου καί ἡ ταχύτης εἶναι μεγίστη.

9.2. Ἐνζυματική παρεμπόδισις

Διά τής κινητικῆς μελέτης δυνάμεθα νά διακρίνωμεν δύο εἴδη ἐνζυματικῆς παρεμπόδισεως: α) ἀνταγωνιστικὴν παρεμπόδισιν, κατὰ τήν ὁποίαν ὁ παρεμποδιστής ἐλαττώνει τήν ταχύτητα τής ἀντιδράσεως διά τής καταλήψεως ἐνεργοῦ κέντρου ἐπὶ τοῦ ἐνζύμου, ἀποκλείων οὕτω τό ὑπόστρωμα, καί β) μὴ ἀνταγωνιστικὴν παρεμπόδισιν, κατὰ τήν ὁποίαν, εἰς πολλάς περιπτώσεις, ὁ παρεμποδιστής καταστρέφει τήν δραστηκότητα τοῦ ἐνζύμου διά συνδυασμοῦ μέ ἕτερον τμήμα τοῦ μορίου τοῦ ἐνζύμου, διάφορον ἐκείνου ἐπὶ τοῦ ὁποίου κρατεῖται τό ὑπόστρωμα. Ἀμφότεροι οἱ

τύποι δύνανται ν'αναλυθοῦν ὡς προηγουμένως. Διὰ χρησιμοποιοῦ-
 ήσεως τῶν [δίων συμβόλων, μέ τήν προσθήκην τῆς συγκεντρώ-
 σεως Y τοῦ παρεμποδιστοῦ, ἡ ἀνάλυσις γίνεται ὡς ἀκολούθως:

α) Ἀνταγωνιστική παρεμπόδισις



Ἡ συγκέντρωσις τοῦ ἐλευθέρου ἐνζύμου εἶναι:

$$[E] = [E_0] - [ES] - [EY] \quad (9.24)$$

Ἡ στάσιμος κατάστασις δίδει:

$$K_m = \frac{[E][S]}{[ES]} \quad (9.3)$$

Ἐπίσης ἔχομεν:

$$K_y = \frac{[E][Y]}{[EY]} \quad (9.25)$$

Διὰ διαιρέσεως ἔχομεν:

$$\frac{K_m}{K_y} = \frac{[EY]}{[Y]} \cdot \frac{[S]}{[ES]} \quad (9.26)$$

ἢ

$$EY = \frac{K_m}{K_y} \frac{[Y][ES]}{[S]} \quad (9.27)$$

Ἀλλά εἰδομεν ὅτι:

$$[E] = [E_0] - [ES] - [EY] \quad (9.24)$$

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (9.3) λαμβάνομεν:

$$[E] = K_m \frac{[ES]}{[S]} \quad (9.28)$$

Ἐκ τῶν ἐξισώσεων (9.24), (9.27) καί (9.28) λαμβάνομεν:

$$K_m \frac{[ES]}{[S]} = [E_0] - [ES] - \frac{K_m}{K_y} \frac{[Y][ES]}{[S]} \quad (9.29)$$

εἶτε

$$[E_0] = [ES] \left[\frac{K_m}{[S]} + 1 + \frac{K_m}{K_v} \frac{[Y]}{[S]} \right] \quad (9.30)$$

Ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως, ἡ ὁποία ὀδηγεῖ εἰς τὰ προϊόντα, εἶναι:

$$v = k_3 [ES] \quad (9.10)$$

Ἐάν V εἶναι ἡ μεγίστη ταχύτης τῆς μὴ παρεμποδιζομένης ἀντιδράσεως,

$$V = k_3 [E_0] \quad (9.12)$$

τότε, βάσει τῶν ἀνωτέρω ἐξισώσεων:

$$V = v \left[\frac{K_m}{[S]} + 1 + \frac{K_m}{K_v} \frac{[Y]}{[S]} \right] \quad (9.31)$$

ἢ

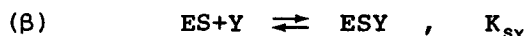
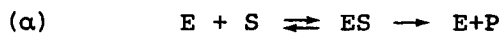
$$\frac{1}{v} = \frac{1}{V} \left[\frac{K_m}{[S]} + 1 + \frac{K_m}{K_v} \frac{[Y]}{[S]} \right] \quad (9.32)$$

$$= \frac{K_m}{V[S]} \left(1 + \frac{[Y]}{K_v} \right) + \frac{1}{V} \quad (9.33)$$

Συγκρίνοντας τὴν ἐξίσωσιν αὐτὴν μετὰ τὴν ἐξίσωσιν (9.14) παρατηροῦμεν ὅτι εἰς διάγραμμα $1/v = f(1/[S])$ ἔχομεν εὐθεῖαν μετὰ τὴν αὐτὴν τεταγμένην ἐπὶ τὴν ἀρχὴν, ὡς καὶ εἰς τὴν μὴ παρεμποδιζομένην ἀντίδρασιν, ἀλλὰ μετὰ κλίσιν ἠϋξημένην κατὰ τὸν παράγοντα $(1 + [Y]/K_v)$.

β) Μὴ ἀνταγωνιστικὴ παρεμπόδισις

Θεωρήσωμεν τὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν ὁ παρεμποδιστὴς συνδέεται μετὰ τοῦ ES καὶ καθιστᾷ τοῦτο ἀνενεργόν, ἥτοι $ES + Y \rightleftharpoons ESY$. Ἐάν ὑποθέσωμεν ὅτι ἡ δρασὶς τοῦ παρεμποδιστοῦ δέν ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ ἐάν τὸ E συνδέεται ἢ ὄχι μετὰ τοῦ S , καὶ ὅτι $K_{sv} = K_v$, θὰ ἔχωμεν τὰς ἐξισώσεις:





Ἡ συγκέντρωση τοῦ ἐλευθέρου ἐνζύμου εἶναι:

$$[E] = [E_0] - [ES] - [EY] - [ESY] \quad (9.34)$$

Ἐφ' ὅσον $K_{SY} = K_Y$, ἔπεται ὅτι:

$$\frac{[ES][Y]}{[ESY]} = \frac{[E][Y]}{[EY]} \quad (9.35)$$

εἴτε

$$[ESY] = \frac{[ES][EY]}{[E]} \quad (9.36)$$

Ἄρα:

$$[E] = [E_0] - [ES] - [EY] - \frac{[ES][EY]}{[E]} \quad (9.37)$$

Ἐπειδὴ

$$K_m = \frac{[E][S]}{[ES]}$$

ἔπεται ὅτι:

$$\frac{[ES]}{[E]} = \frac{[S]}{K_m} \quad (9.38)$$

Ἐπομένως ἡ ἐξίσωσις (9.37) γράφεται:

$$\begin{aligned} [E] &= [E_0] - [ES] - [EY] - [EY] \frac{[S]}{K_m} \\ &= [E_0] - [ES] - [EY] \left(1 + \frac{[S]}{K_m} \right) \end{aligned} \quad (9.39)$$

Ἐφ' ὅσον

$$\frac{[E][Y]}{[EY]} = K_Y, \quad \frac{[E][S]}{[ES]} = K_m \quad \text{καί} \quad [E] = K_m \frac{[ES]}{[S]}$$

ἔπεται ὅτι:

$$\frac{K_m}{K_Y} = \frac{[EY][S]}{[Y][ES]}$$

καί

$$[EY] = \frac{K_m}{K_Y} \frac{[Y][ES]}{[S]}$$

Ἐπομένως ἡ ἐξίσωσις (9.39) καθίσταται:

$$[E] = K_m \frac{[ES]}{[S]} = [E_0] - [ES] - \frac{K_m [Y][ES]}{K_v [S]} \left(1 + \frac{[S]}{K_m}\right) \quad (9.40)$$

Άρα:

$$[E_0] = K_m \frac{[ES]}{[S]} + [ES] + \frac{K_m [Y][ES]}{K_v [S]} \left(1 + \frac{[S]}{K_m}\right) \quad (9.41)$$

Επειδή $v = k_3 [E_0]$ και $u = k_3 [ES]$, θα έχωμεν:

$$v = u \left[\frac{K_m}{[S]} + 1 + \frac{K_m [Y]}{K_v [S]} \left(1 + \frac{[S]}{K_m}\right) \right] \quad (9.42)$$

είτε

$$\begin{aligned} \frac{1}{u} &= \frac{K_m}{v[S]} \left(1 + \frac{[Y]}{K_v}\right) + \left(1 + \frac{[Y]}{K_v}\right) \frac{1}{v} \\ &= \left(\frac{K_m}{v[S]} + \frac{1}{v}\right) \left(1 + \frac{[Y]}{K_v}\right) \end{aligned} \quad (9.43)$$

Σύγκρισις μετά της εξισώσεως (9.33) δεικνύει ότι, εις τήν περίπτωσιν αὐτήν, εις διάγραμμα $1/u = f(1/[S])$ έχομεν κλίσιν καί τεταγμένην ἐπί τήν ἀρχήν πολλαπλασιασθεῖσαν ἐπί τόν παράγοντα $(1 + [Y]/K_v)$, λόγῳ τῆς παρουσίας τοῦ παρεμποδιστοῦ.

9.3. Ἐπίδρασις τῆς θερμοκρασίας

Ἡ ἐξάρτησις τῆς ταχύτητος τῆς ἐνζυματικῆς ἀντιδράσεως ἐκ τῆς θερμοκρασίας δίδει ἀξιολόγους πληροφορίας ὡς πρὸς τόν μηχανισμόν τῆς ἀντιδράσεως. Βεβαίως, αὔξεισις τῆς θερμοκρασίας ὁδηγεῖ εἰς ἀπενεργοποίησιν τοῦ ἐνζύμου καί ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως εἶναι μικρά. Συνήθως εὐρίσκεται ὅτι ἡ ταχύτης τῆς ἐνζυματικῆς ἀντιδράσεως, κατὰ τήν αὔξεισιν τῆς θερμοκρασίας, διέρχεται δι' ἑνὸς μεγίστου. Ἡ θερμοκρασία αὕτη ἀναφέρεται ὡς ἡ εὐνοϊκωτέρα θερμοκρασία, ἀλλ' ἡ τιμὴ τῆς ἐξαρτᾶται ἐκ τῶν συνθηκῶν τοῦ πειράματος. Ἡ ἀπενεργοποίησις ὀφείλεται εἰς μετουσίωσιν τῆς πρωτεΐνης.

Ἐκ τῆς εξισώσεως (9.9)

$$u = \frac{k_3 [E_0][S]}{K_m + [S]}$$

προκύπτει ότι, εάν $K_m \ll [S]$, ήτοι εις ύψηλās συγκεντρώσεις ύποστρώματος, τότε θά έχωμεν:

$$v = k_3 [E_0]$$

Διά τήν k_3 αναμένεται έξάρτησις τής ταχύτητος τής αντιδράσεως έκ τής θερμοκρασίας συμφώνως πρός τήν έξίσωσιν Arrhenius. Έάν ή συγκεντρωσις του ένζύμου είναι μικρά τότε ή έξίσωσις (9.9) γράφεται:

$$v = \frac{k_3}{K_m} [E_0] [S]$$

είτε

$$v = \frac{k_3 k_1}{k_2 + k_3} [E_0] [S] \quad (9.44)$$

Έ ή έξάρτησις έκ τής θερμοκρασίας, εις τήν περίπτωσιν αυτήν δέν αναμένεται νά είναι άπλη. Έάν όμως $k_3 \gg k_2$ θά έχωμεν:

$$K_m = \frac{k_2 + k_3}{k_1} \approx \frac{k_3}{k_1}$$

καί άρα:

$$v = k_1 [E_0] [S] \quad (9.45)$$

Εις διάγραμμα $\log v = f(1/T)$ θά έχωμεν εύθεϊαν καί ή ύπολογιζομένη έκ τής κλίσεως αυτής ένέργεια ένεργοποιήσεως θ' άντιστοιχίη εις τήν k_1 . Έάν $k_2 \gg k_3$ τότε:

$$K_m \approx \frac{k_2}{k_1}$$

καί

$$v = \frac{k_3 k_1}{k_2} [E_0] [S] \quad (9.46)$$

καί ή έκ του διαγράμματος $\log v = f(1/T)$ ύπολογιζομένη ένέργεια ένεργοποιήσεως θά είναι ίση πρός

$$E_1 + E_3 - E_2$$

όπου αι τρεις τιμαί άντιστοιχοϋν εις τās τρεις στοιχειώδεις αντιδράσεις.

ΠΙΝΑΞ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

	Σελίς
ΠΡΟΛΟΓΟΣ	3
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	5
ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ Ι	7
1.1. Ταχύτης καί τάξεις αντιδράσεως	7
1.2. Μηχανισμός αντιδράσεων	14
ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 2	20
2.1. Συσχέτισις φυσικῶν ιδιοτήτων καί συγκεντρώσεων .	20
2.2. Ἀνάλυσις πειραματικῶν ἀποτελεσμάτων	22
2.3. Μέθοδος Ὀλοκληρώσεως	22
2.3.1. Ἀντιδράσεις πρώτης τάξεως	23
2.3.2. Ἀντιδράσεις μηδενικῆς τάξεως	28
2.3.3. Ἀντιδράσεις δευτέρας τάξεως	29
2.3.4. Ἀντιδράσεις τρίτης τάξεως	33
2.3.5. Ἀντιδράσεις η τάξεως	35
2.4. Διαφορική μέθοδος	37
2.5. Σύγκρισις τῶν δύο μεθόδων	39
2.6. Ἀμφίδρομοι αντιδράσεις πρώτης τάξεως	44
2.7. Ἀντιδράσεις ψευδο-πρώτης τάξεως	47
2.8. Παράλληλοι αντιδράσεις πρώτης τάξεως	48
2.9. Ἀμφίδρομοι αντιδράσεις πρώτης καί δευτέρας τάξεως	51
2.10. Ἀμφίδρομοι αντιδράσεις δευτέρας τάξεως	54
2.11. Συντρέχουσαι αντιδράσεις πρώτης καί δευτέρας τά- ξεως	58
2.12. Παράλληλοι αντιδράσεις πρώτης τάξεως ὀδηγοῦσαι εἰς τό αὐτό προϊόν	60
2.13. Διαδοχικαί αντιδράσεις πρώτης τάξεως	62
2.14. Σειρά διαδοχικῶν αντιδράσεων πρώτης τάξεως . . .	68
ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 3	73
3.1. Σταθεραί ταχύτητος καί σταθεραί ἰσορροπίας . . .	73
3.2. Ἀρχή τῆς μικροσκοπικῆς ἀντιστρεπτότητος	78

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 4.	84
4.1. Μέθοδος Onsager	84
4.2. Παραγωγή έντροπίας καί στάσιμος κατάστασις. .	89
4.3. Στάσιμος κατάστασις είς χημικάς άντιδράσεις .	92
ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 5.	98
5.1. Άλυσωταί άντιδράσεις.	98
5.2. Μονομοριακαί άντιδράσεις.	106
5.2.1. Θεωρία Lindemann.	110
5.2.2. Θεωρία Hinshelwood.	114
5.2.3. Θεωρία RRK.	115
5.2.4. Θεωρία Slater	118
ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 6.	122
6.1. Έπίδρασις τής θερμοκρασίας επί τής ταχύτητος των άντιδράσεων	122
6.2. Θεωρίαι επί τής ταχύτητος των άντιδράσεων . .	126
6.2.1. Θεωρία συγκρούσεων.	126
6.2.2. Θεωρία τής μεταβατικής καταστάσεως.	136
6.2.3. Στατιστικός ύπολογισμός τής έξισώσεως ταχύτη- τος άντιδράσεων.	142
6.2.4. Σύγκρισις θεωρίας συγκρούσεων καί μεταβατικής καταστάσεως.	149
6.2.5. Θερμοδυναμική τής ταχύτητος άντιδράσεων . . .	154
ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 7.	160
7.1. Έπίδρασις τής πιέσεως επί τής ταχύτητος των άντιδράσεων	160
7.2. Έπίδρασις τής ίοντικής ίσχύος επί τής ταχύτητος άντιδράσεων	164
7.3. Σταθερά ταχύτητος καί διηλεκτρική σταθερά . .	168
ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 8.	175
8.1. Έτερογενής κατάλυσις.	175
8.2. Καταλυτική δράσις	175
8.3. Φύσις προσροφήσεως.	177
8.4. Περιγραφή των διεργασιών προσροφήσεως διά δια- γραμμάτων δυναμικής ένεργείας	182

8.5.	Ἐνδόθερμος προσρόφησις	186
8.6.	Ἰσόθερμος προσρόφησις	187
8.7.	Προσρόφησις συνοδευομένη ὑπό διασπάσεως	193
8.8.	Ἀνταγωνιστική χημική προσρόφησις	194
8.9.	Εὐκίνησις προσροφηθέντων μορίων	196
8.10.	Στατιστικὸς ὑπολογισμὸς τῆς ἰδανικῆς προσρο- φήσεως	197
8.11.	Κινητικὴ ἀντιδράσεων ἐπὶ ἐπιφανειῶν	201
8.12.	Ἀντιδράσεις ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας	202
8.13.	Χημικὴ παρεμπόδισις	203
8.14.	Περίπτωσις δύο ἀντιδρώντων συστατικῶν	204
8.15.	Σύγκρισις ταχυτήτων ἑτερογενῶν καὶ ὁμοιογενῶν ἀντιδράσεων	205
8.16.	Ἐπίδρασις τῆς ἀκτινοβολίας ἐπὶ τῆς καταλυτι- κῆς δραστηριότητος τῆς ἐπιφανείας	207
ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 9		209
9.1.	Κινητικὴ ἐνζυματικῶν ἀντιδράσεων	209
9.2.	Ἐνζυματικὴ παρεμπόδισις	215
9.3.	Ἐπίδρασις τῆς θερμοκρασίας	219