



PODSTAWY KINETYKI CHEMICZNEJ

skrypt do wykładów

Maria Bełtowska-Brzezinska

Wydział Chemii UAM



Poznań 2009

Spis treści

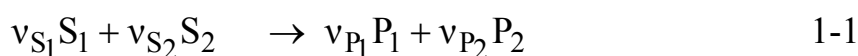
1. Pojęcia podstawowe: szybkość reakcji, cząsteczkowość i rząd reakcji, stała szybkości.	4
1.1. Zależność szybkości reakcji homogenicznych od stężenia substratów.	9
2. Kinetyka prostych i złożonych reakcji homogenicznych.	11
2.1 Równania kinetyczne prostych reakcji homogenicznych.	11
2.1.1. Reakcje zerowego rzędu, wyznaczanie stałej szybkości.	11
2.1.2. Reakcje I rzędu, wyznaczanie stałej szybkości.	15
2.1.2.1. Reakcje psudo-pierwszego rzędu, reakcja inwersji sacharozy.	18
2.1.3. Reakcje II rzędu, wyznaczanie stałej szybkości.	22
2.1.4. Wyznaczanie rzędu reakcji.	31
2.1.4.1. Metoda podstawiania.	31
2.1.4.2. Metoda różniczkowa Van't Hoffa.	32
2.1.4.3. Metoda izolacyjna Ostwalda.	33
2.1.4.4. Analiza kinetycznych równań całkowych.	37
2.1.4.5. Metoda równoważnych ilości reagentów.	38
2.1.4.6. Analiza czasu połowicznej przemiany τ .	38
2.2 Równania kinetyczne reakcji złożonych.	39
2.2.1. Reakcje odwracalne pierwszego rzędu.	39
2.2.2. Reakcje następcze.	42
2.2.2.1. Reakcje następcze ze stabilnymi produktami pośrednimi.	42
2.2.2.2. Reakcje następcze z niestabilnymi produktami pośrednimi.	46
2.2.2.3. Reakcje następcze z wolnym etapem odwracalnym.	47
2.2.3. Reakcje równoległe pierwszego rzędu.	49
3. Warunki energetyczne reakcji chemicznych, wpływ temperatury na stałą szybkości reakcji.	50
3.1. Równanie Arrheniusa dla reakcji elementarnych.	50
3.2. Równanie Eyringa-Evansa-Polanyiego	52
3.3. Błędy przy doświadczalnym wyznaczaniu entalpii i entropii aktywacji.	57
3.4. Entalpia swobodna, entalpia i entropia w reakcjach złożonych.	58
4. Wpływ katalizatorów na szybkość reakcji homogenicznych.	59
4.1. Kataliza mikroheterogeniczna - kinetyka reakcji enzymatycznych.	61
4.1.1 Wyznaczanie r_{\max} i K_M reakcji enzymatycznych.	67
4.2. Inhibicja w reakcjach enzymatycznych.	69
4.3. Efekt allosteryczny.	78
5. Wpływ podstawników na reaktywność związków chemicznych.	79
5.1. Korelacja Hammeta.	79
5.2. Korelacja Brönsteda.	83

6. Kataliza heterogeniczna.	84
6.1. Adsorpcja na granicy faz ciało stałe/ciecz i ciało stałe/gaz.	85
6.1.1. Izotermy adsorpcji.	91
6.1.1.1. Izoterma Langmuira.	91
6.1.1.2. Izoterma BET.	96
6.1.1.3. Inne izotermy.	97
6.2. Mechanizm i kinetyka katalitycznych reakcji heterogenicznych. .	100
6.2.1. Kinetyka nieodwracalnych reakcji jednocząsteczkowych.	102
6.2.2. Kinetyka reakcji powierzchniowych zachodzących według mechanizmu Langmuira-Hinshelwooda.	103
6.2.3. Kinetyka reakcji powierzchniowych zachodzących według mechanizmu Eleya- Rideala.	104
Literatura uzupełniająca	105

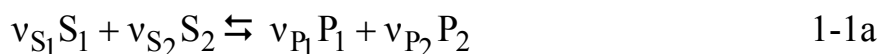
Kinetyka chemiczna jest działem chemii fizycznej zajmującym się analizą szybkości reakcji chemicznych, przy uwzględnieniu wpływu stężenia i ciśnienia reagentów, temperatury oraz natury reagentów i środowiska. Stanowi to podstawę do poznania mechanizmu reakcji, to jest sekwencji i szybkości kolejnych etapów elementarnych wraz z opisem stanów pośrednich, które występują podczas przejścia układu ze stanu początkowego do końcowego.

1. Pojęcia podstawowe: szybkość reakcji, cząsteczkowość i rząd reakcji, stała szybkości.

W reakcji chemicznej zachodzi przemiana jednej lub kilku wyjściowych substancji (substratów) w jedną lub kilka innych substancji (produkty). Zarówno substraty jak i produkty mogą występować w formie cząsteczkowej, atomowej, jonowej lub rodnikowej. Równania stechiometryczne opisują jednoznacznie reakcje chemiczne pod względem jakościowym i ilościowym a także podają jej kierunek. W powszechnie stosowanej formie zapisu po lewej stronie równania znajdują się substraty ($S_1, S_2 \dots$) wraz z odpowiednimi współczynnikami stechiometrycznymi ($\nu_{S_1}, \nu_{S_2} \dots$), a produkty ($P_1, P_2 \dots$) z odpowiednimi współczynnikami stechiometrycznymi ($\nu_{P_1}, \nu_{P_2} \dots$) występują po prawej stronie. Jeżeli reakcja chemiczną przebiega nieodwracalnie, aż do wyczerpania jednego z substratów, to wtedy w równaniu stechiometrycznym stawiana jest strzałka w jednym kierunku:



Natomiast przeciwnie skierowane strzałki stawiane są w przypadku reakcji odwracalnej, przebiegającej w dwu kierunkach, to jest od substratów do produktów oraz odwrotnie, aż do ustalenia się charakterystycznego dla danego układu stanu równowagi (np. reakcje dysocjacji jonowej):



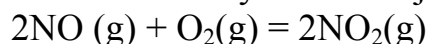
Z kolei znak równości stawiany jest wtedy, kiedy nie ma konieczności podkreślania odwracalności względnie nieodwracalności reakcji.

Przyjmując konwencję traktującą współczynniki stechiometryczne produktów jako liczby dodatnie ($\nu_{P,i} > 0$) a jako liczby ujemne dla substratów ($\nu_{S,i} < 0$), każde równanie stechiometryczne dla k reagentów można także zapisać w postaci zależności liniowej:

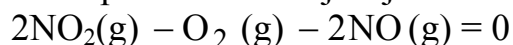
$$\sum_{i=1}^k \nu_i R_i = 0 \quad 1-2$$

gdzie R_i oznacza reagent, ν_i to współczynnik stechiometryczny i -tego reagenta.

Przykład: Równanie stechiometryczne reakcji utleniania tlenku azotu:

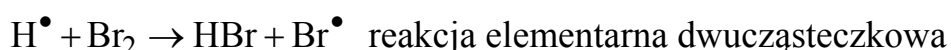
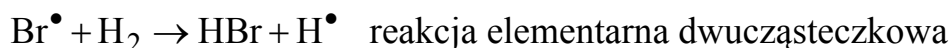
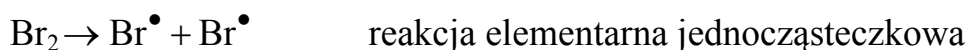


w równoważnej postaci przedstawiane jest jako:



gdzie: $v_{\text{NO}_2} = 2$, $v_{\text{O}_2} = -1$, $v_{\text{NO}} = -2$.

Każda reakcja chemiczna zachodząca w jednym etapie od substratów do produktów określana jest mianem reakcji elementarnej. Te reakcje elementarne, w których bierze udział jedna, dwie lub trzy cząsteczki (lub jony, atomy, rodniki) substratu nazywane są odpowiednio elementarnymi reakcjami jedno-, dwu- i trójcząsteczkowymi. Innymi słowy, **pojęcie cząsteczkowości reakcji oznacza liczbę cząsteczek substratów biorących udział w reakcji elementarnej.** Przykładem dwucząsteczkowej reakcji elementarnej może być jednoetapowa synteza HI w fazie gazowej: $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$. Jednak większość reakcji, w szczególności z udziałem związków organicznych, przebiega według złożonego mechanizmu, to jest przez szereg kolejnych reakcji elementarnych. Według mechanizmu złożonego zachodzą np. reakcje łańcuchowe, reakcje katalityczne, reakcje enzymatyczne. W tego typu reakcjach ma miejsce tworzenie i przemiana produktów pośrednich, ale nie występują one w sumarycznym równaniu stechiometrycznym. I tak reakcja syntezy bromowodoru ($\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{HBr}$), opisywana analogicznym sumarycznym równaniem stechiometrycznym jak synteza HI, zachodzi według złożonego mechanizmu, składając się z łańcucha reakcji elementarnych:



Wyróżniane są **reakcje homogeniczne** - jeżeli zachodzą w obrębie jednej fazy i **reakcje heterogeniczne**, które mają miejsce na granicy rozdziału faz, przy udziale reagentów znajdujących się w różnych fazach. Z kolei te reakcje, w których uczestniczą cząsteczki o średnicy 1-100 nm (np. enzymów) określane są mianem **reakcji mikroheterogenicznych**.

Chwilowa szybkość reakcji chemicznej jest definiowana przez zmianę liczby moli *i*-tego reagenta (n_i) w jednostkowej objętości układu reakcyjnego dokonującą się w granicznie małym przedziale czasu (dt) i odniesioną do jednostkowego współczynnika stechiometrycznego danego reagenta (v_i):

$$r = \frac{1}{v_i} \frac{(dn_i / V)}{dt} = \frac{1}{v_i} \frac{dc_i}{dt} \quad [\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}] \quad 1-3$$

Ponieważ iloraz n_i/V oznacza stężenie molowe i -tego reagenta (c_i) to $dn_i/V = dc_i$; tym samym *chwilowa szybkość reakcji zachodzącej w stałej objętości jest równa zmianie stężenia molowego i -tego reagenta w jednostce czasu [ubytku stężenia substratu ($dc_{S_i} < 0$) lub przyrostu stężenia produktu ($dc_{P_i} > 0$)], przypadającej na jednostkowy współczynnik stechiometryczny danego reagenta (ujemny dla substratów i dodatni dla produktów)*. Niezależnie od tego, dla którego z reagentów zostaną zmierzone zmiany jego stężenia w czasie reakcji, na podstawie wzoru 1-3 otrzymujemy taką samą wartość liczbową chwilowej szybkości reakcji (r). Tak więc chwilową szybkość reakcji można wyznaczyć mierząc odniesiony do jednostkowego współczynnika stechiometrycznego ubytek stężenia substratu lub przyrost stężenia produktu w niewielkim przedziale czasu dt w trakcie przebiegu reakcji:

$$r = - \frac{1}{|v_{S_i}|} \frac{dc_{S_i}}{dt} = \frac{1}{v_{P_i}} \frac{dc_{P_i}}{dt} \quad 1-3a$$

Jak widać z wzoru 1-3a, w każdym momencie reakcji opisanej równaniem stechiometrycznym (1-1), wartość ilorazu ubytku stężenia dowolnego substratu i jego współczynnika stechiometrycznego jest równa wartości ilorazu przyrostu stężenia dowolnego produktu i jego współczynnika stechiometrycznego:

$$- \frac{dc_{S_i}}{|v_{S_i}|} = \frac{dc_{P_i}}{v_{P_i}} \quad 1-4$$

W rezultacie, przy znanych współczynnikach stechiometrycznych reagentów poznawszy przyrost stężenia wybranego produktu w pewnym okresie czasu łatwo można obliczyć ubytek stężenia dowolnego substratu w tym samym okresie czasu, lub odwrotnie:

$$- dc_{S_i} = \frac{|v_{S_i}|}{v_{P_i}} dc_{P_i} \quad 1-5a$$

$$- \Delta c_{S_i} = \frac{|v_{S_i}|}{v_{P_i}} \Delta c_{P_i} \quad 1-5b$$

Oznacza to, że różnica między początkowym i chwilowym stężeniem substratu ($c_{S_i,0} - c_{S_i}$) jest proporcjonalna do różnicy między chwilowym i początkowym stężeniem produktu ($c_{P_i} - c_{P_i,0}$):

$$c_{S_i,0} - c_{S_i} = \frac{|v_{S_i}|}{v_{P_i}} (c_{P_i} - c_{P_i,0}) \quad 1-6$$

Korzystając z równania 1-6 można określić chwilowe stężenie substratu w każdym momencie reakcji pod warunkiem, że znane jest stężenie początkowe substratu i zostanie zmierzone początkowe oraz chwilowe stężenie produktu.

$$c_{S_i} = c_{S_i,0} - \frac{|v_{S_i}|}{v_{P_i}} (c_{P_i} - c_{P_i,0}) \quad 1-6a$$

Oczywiście można również obliczyć chwilowe stężenie produktu względnie przyrost jego stężenia po zmierzeniu początkowego i chwilowego stężenia substratu. Po całkowitym przereagowaniu substratu (c_{S_i}) stężenie produktu wyniesie:

$$c_{P_i,\infty} = c_{P_i,0} + \frac{v_{P_i}}{|v_{S_i}|} c_{S_i,0} \quad 1-7$$

Zauważmy, że jeżeli współczynnik stechiometryczny danego reagenta w równaniu reakcji jest różny od jedności ($v_i \neq 1$), to szybkość zmiany stężenia tego reagenta (dc_i/dt) jest równa iloczynowi jego współczynnika stechiometrycznego (v_i) i szybkości reakcji (r) zdefiniowanej ogólnym wzorem 1-3 lub 1-3a. Odpowiednio dla substratów i produktów:

$$-\frac{dc_{S_i}}{dt} = |v_{S_i}| \cdot r \quad \text{oraz} \quad \frac{dc_{P_i}}{dt} = v_{P_i} \cdot r \quad 1-8$$

Przykład: Zgodnie z wzorem definicyjnym (1-3 i 1-3a), chwilową szybkość reakcji tworzenia wody z wodoru i tlenu ($2H_2 + O_2 = 2H_2O$) podaje wyrażenie:

$$r = -\frac{1}{2} \frac{d[H_2]}{dt} = -\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[H_2O]}{dt}$$

Jedynie więc szybkość zużywania tlenu jest równa tak zdefiniowanej szybkości reakcji. Natomiast szybkość zużywania H_2 a także szybkość tworzenia H_2O są dwukrotnie większe, ponieważ w obu przypadkach $|v_i|=2$:

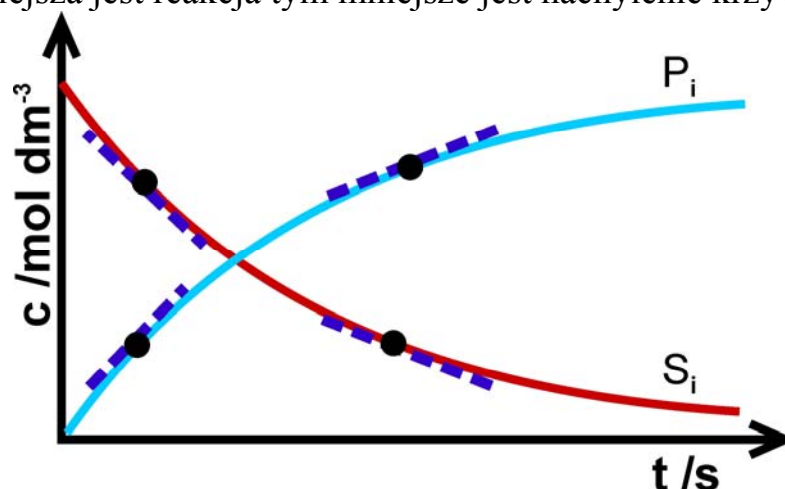
$$-\frac{d[H_2]}{dt} = 2r \quad \text{i} \quad \frac{d[H_2O]}{dt} = 2r$$

Mając do czynienia z reakcjami w stanie gazowym należy pamiętać, że stężenie molowe poszczególnych reagentów (c_i) przy $T = \text{const}$ jest wprost proporcjonalne do ciśnienia cząstkowego p_i ($c_i = p_i/RT$). Szybkość reakcji może być w takich warunkach wyrażana przez przypadającą na jednostkowy współczynnik stechiometryczny zmianę ciśnienia i-tego reagenta w jednostce czasu.

Jeżeli reakcja zachodzi w warunkach zmiennej objętości układu reakcyjnego (V) przy $p, T = \text{const}$ to z równania 1-3 wynika:

$$r = \frac{1}{v_i} \frac{d(n_i/V)}{dt} = \frac{1}{v_i} \left(\frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} - \frac{n_i}{V^2} \frac{dV}{dt} \right) \quad 1-9$$

Podczas reakcji zmienia się szybkość ubytku stężenia wielu substratów (S_i) i przyrostu stężenia produktów (P_i). Łatwo można to stwierdzić rozpatrując zmianę stężenia poszczególnych reagentów w czasie reakcji, ilustrowaną przez krzywe kinetyczne na rys.1.1. Współczynnik kierunkowy stycznych do takich krzywych w określonym momencie reakcji jest miarą chwilowej szybkości reakcji. Im wolniejsza jest reakcja tym mniejsze jest nachylenie krzywych.



Rys. 1.1. Chwilowa szybkość ubytku stężenia substratu (S_i) i przyrostu stężenia produktu (P_i) w czasie przebiegu reakcji homogenicznej.

Przy przebiegu reakcji w układzie heterogenicznym, jej szybkość jest określona przez zmianę liczby moli i -tego reagenta (n_i) na jednostkowej powierzchni granicy faz dokonującą się w granicznie małym przedziale czasu (dt) i odniesioną do jednostkowego współczynnika stechiometrycznego danego reagenta (v_i):

$$r_{\text{het}} = \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{S dt} = \frac{1}{v_i} \frac{d\Gamma_i}{dt} \quad [\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}] \quad 1-10$$

Ponieważ iloraz n_i / S oznacza powierzchniowe stężenie i -tego reagenta (Γ_i), to $dn_i/S = d\Gamma_i$ i tym samym **chwilowa szybkość reakcji heterogenicznej jest równa zmianie powierzchniowego stężenia i -tego reagenta w jednostce czasu [ubytku powierzchniowego stężenia substratu ($d\Gamma_{S_i} < 0$) lub przyrostu powierzchniowego stężenia produktu ($d\Gamma_{P_i} > 0$)], przypadającej na jednostkowy współczynnik stechiometryczny danego reagenta (ujemny dla substratów i dodatni dla produktów).**

$$r_{\text{het}} = -\frac{1}{|v_{S_i}|} \frac{d\Gamma_{S_i}}{dt} = \frac{1}{v_{P_i}} \frac{d\Gamma_{P_i}}{dt} \quad 1-10a$$

Niekiedy molowe stężenie powierzchniowe i -tego reagenta w równaniu 1-10 i 1-10a zastępowane jest przez stosunek liczby jego moli do masy tej fazy, w której reakcja przebiega (np. porowatego katalizatora): $a_i = n_i/m$.

Zwykle dla uproszczenia, w opisie chwilowej szybkości reakcji heterogenicznych stosowany jest symbol r bez indeksu mówiącego o typie układu.

Celem wyznaczenia szybkości reakcji w praktyce często mierzy się wielkości fizyczne zmieniające się w czasie reakcji proporcjonalnie do zmian składu mieszaniny reakcyjnej (np. kąt skręcenia płaszczyzny światła spolaryzowanego, absorpcję promieniowania elektromagnetycznego, przewodność elektryczną itd.). Pomiar może być prowadzony w sposób ciągły w miarę postępu reakcji lub w określonych odstępach czasu. Stosowane techniki różnią się w zależności od szybkości reakcji i rodzaju badanych reagentów. Wśród zaawansowanych metod badań kinetycznych należy wymienić metodę przepływową, metodę zatrzymanego przepływu, fotolizę błyskową, metody relaksacyjne itd. (patrz np. [1] rozdz. 3.1, [2] rozdz. 7.2.2 i 7.2.3, [10] rys.25.1, 25.2).

Podstawowym parametrem decydującym o szybkości reakcji homogenicznych (r [$\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$]) w stałej temperaturze jest stężenie jednego lub większej liczby składników zawartych w objętości reagującego układu (rozdział 1.1). Natomiast o szybkości reakcji heterogenicznych r_{het} [$\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$] przy $T=\text{const}$ decyduje powierzchniowe stężenie reagentów (rozdział 6 skryptu).

1.1. Zależność szybkości reakcji homogenicznych od stężenia substratów.

Badania szeregu homogenicznych reakcji prostych i niektórych reakcji złożonych wykazały, że ich szybkość jest wprost proporcjonalna do iloczynu stężenia substratów w potęgę o wykładniku $\alpha_1, \alpha_2 \dots \alpha_i$ nazywanym cząstkowym rzędem reakcji względem danego substratu. W przypadku reakcji przebiegających według równania 1-1 zależność tę opisuje równanie kinetyczne w ogólnej postaci:

$$r = - \frac{1}{|v_{S_i}|} \frac{dc_{S_i}}{dt} = \frac{1}{v_{P_i}} \frac{dc_{P_i}}{dt} = k(T) c_{S_1}^{\alpha_1} c_{S_2}^{\alpha_2} \dots = k(T) \cdot \prod c_{S_i}^{\alpha_i} \quad 1-11$$

gdzie zależny od temperatury współczynnik proporcjonalności $k(T)$, właściwy dla układu w którym zachodzi reakcja, nazywany jest **stałą szybkości reakcji**.

Jak pokazuje równanie 1-11, **cząstkowy rząd reakcji określa wpływ stężenia poszczególnych reagentów na szybkość reakcji**. Z kolei suma wykładników potęg przy stężeniach poszczególnych substratów w równaniu kinetycznym (czyli suma cząstkowych rzędów reakcji) określa wartość całkowitego rzędu reakcji:

$$n = \alpha_1 + \alpha_2 + \dots \quad (n = \sum \alpha_i) \quad 1-12$$

W reakcjach elementarnych nierzadko cząstkowy rząd reakcji względem kolejnych substratów jest równy ich współczynnikowi stechiometrycznemu, a całkowity rząd reakcji jest równy jej cząsteczkowości.

Reakcja zachodzi według kinetyki zerowego rzędu względem danego substratu jeżeli zmiana jego stężenia w układzie nie powoduje żadnych zmian szybkości reakcji. Stężenie takiego substratu nie występuje po prawej stronie równania kinetycznego 1-11 ($c^0 = 1$). Natomiast szybkość reakcji pierwszego rzędu rośnie proporcjonalnie do wzrostu stężenia substratu. Z kolei równy 2 wykładnik potęgowy przy stężeniu jednego substratu lub taka wartość sumy wykładników potęgowych w równaniu kinetycznym są charakterystyczne dla reakcji drugiego rzędu.

Wymiar stałej szybkości reakcji ($k(T)$) dla dowolnej reakcji łatwo można ustalić przy założeniu jednakowego stężenia początkowego wszystkich substratów, co pozwala na przedstawienie równania kinetycznego 1-11 w ogólnej postaci:

$$\frac{1}{v_i} \frac{dc_i}{dt} = k(T) \cdot c_i^{\sum \alpha_i} = k(T) \cdot c_i^n \quad 1-13$$

Stąd:

$$k(T) = \frac{1}{v_i} \frac{1}{c_i^n} \frac{dc_i}{dt} \quad 1-14$$

Jak widać z powyższego wzoru (1-14) wymiar stałej szybkości reakcji zależy nie tylko od wyboru jednostek stężenia i czasu ale także od rzędu reakcji. Jeżeli reakcja przebiega według kinetyki n -tego rzędu to stała szybkości reakcji ma wymiar:

$$k(T) \text{ [(jednostka stężenia)}^{1-n} \text{(czas)}^{-1}].$$

Najczęściej stosowane jest stężenie molowe w jednostkach mol dm^{-3} , mol cm^{-3} lub mol m^{-3} a jednostką czasu jest sekunda, rzadko godziny.

Odpowiednio, dla reakcji zerowego rzędu ($r = k$, $n=0$) wzór 1-14 przyjmuje postać:

$$k_0 = \frac{1}{v_i} \frac{dc_i}{dt} \quad 1-15$$

Zatem stała szybkości reakcji zerowego rzędu ma wymiar szybkości reakcji [$\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$] lub [$\text{mol cm}^{-3} \text{s}^{-1}$] względnie [$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$].

Natomiast stała szybkości reakcji pierwszego rzędu ($r = kc$, $n = 1$) wyrażana jest w [s^{-1}]:

$$k_1 = \frac{1}{v_i} \frac{1}{c_i} \frac{dc_i}{dt} \cdot \left[\frac{[\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}]}{[\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]} = [\text{s}^{-1}] \right] \quad 1-16$$

Jeżeli zaś reakcja przebiega jako drugiego rzędu ($n = 2$ lub $\alpha_1 = 1$ i $\alpha_2 = 1$) względem substratów, czyli $r = k_2 c^2$ lub $r = k_2 c_1 \cdot c_2$, to jednostkami stałej szybkości są [$\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}^{-1}$] lub [$\text{mol}^{-1} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$] względnie [$\text{mol}^{-1} \text{m}^3 \text{s}^{-1}$]:

$$k_2 = \frac{1}{v_i} \frac{1}{c_i^2} \frac{dc_i}{dt} \cdot \left[\frac{[\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}]}{[\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]^2} = [\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}^{-1}] \right] \quad 1-17$$

Tab.1. Wymiar stałej szybkości dla reakcji o różnej rzędowości

rzęd reakcji (n)	$[k_n]$
0	$\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$
1	s^{-1}
2	$\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}^{-1}$
n	$(\text{mol dm}^{-3})^{1-n} \text{s}^{-1}$

Trzeba pamiętać, że **określenie szybkości reakcji na podstawie zmiany stężenia reagentów bez uwzględnienia współczynników stechiometrycznych może prowadzić do otrzymania pozornych stałych szybkości (k_{poz}), będących iloczynem tego współczynnika i rzeczywistej stałej szybkości:**

$$k_{\text{poz}} = v_i k \quad 1-18$$

Przykład: Dla często przytaczanej reakcji rozkładu N_2O_5 przebiegającej jako pierwszego rzędu względem tego związku: $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ właściwe jest równanie kinetyczne :

$$r = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = \frac{1}{4} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k [\text{N}_2\text{O}_5]$$

Gdyby jednak rozpatrywać szybkość zaniku N_2O_5 , szybkość powstawania NO_2 , lub szybkość powstawania O_2 bez uwzględnienia wartości współczynnika stechiometrycznego to wtedy wartość v_i zawarta jest w obliczonych pozornych stałych szybkości $k_{(\text{N}_2\text{O}_5, \text{poz})}$ i $k_{(\text{NO}_2, \text{poz})}$.

$$1) -\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = v_{\text{N}_2\text{O}_5} r = v_{\text{N}_2\text{O}_5} \cdot k \cdot [\text{N}_2\text{O}_5] = k_{(\text{N}_2\text{O}_5, \text{poz})} \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]$$

$$2) d[\text{NO}_2]/dt = v_{\text{NO}_2} r = v_{\text{NO}_2} \cdot k \cdot [\text{N}_2\text{O}_5] = k_{(\text{NO}_2, \text{poz})} \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]$$

$$3) d[\text{O}_2]/dt = k \cdot [\text{N}_2\text{O}_5] = r$$

Każda z pozornych stałych szybkości jest równa iloczynowi odpowiedniego współczynnika stechiometrycznego i rzeczywistej stałej szybkości (k).

Zatem rzeczywista stała szybkości jest równa ilorazowi stałej szybkości zaniku lub powstawania reagenta i jego współczynnika stechiometrycznego w równaniu reakcji: $k = k_{(\text{N}_2\text{O}_5, \text{poz})}/2 = k_{(\text{NO}_2, \text{poz})}/4$.

2. Kinetyka prostych i złożonych reakcji homogenicznych.

2.1. Równania kinetyczne prostych reakcji homogenicznych ($V, T = \text{const}$)

2.1.1. Reakcje zerowego rzędu, wyznaczanie stałej szybkości.

$$(k_0 [\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}])$$

Jak wiemy, **szybkość reakcji homogenicznej** $v_S S \xrightarrow{k_0} v_P P$ **zachodzącej w układzie o stałej objętości zgodnie z kinetyką zerowego rzędu, jest niezależna od stężenia substratu.** Po zastąpieniu dla uproszczenia symbolu stężenia substratu c_{S_i} przez c oraz symbolu stężenia produktu c_{P_i} przez x , równanie kinetyczne w postaci różniczkowej (1-11) dla reakcji zerowego rzędu przyjmuje postać:

$$-\frac{1}{|v_S|} \frac{dc}{dt} = k_0 \quad 2-1$$

lub
$$\frac{1}{v_P} \frac{dx}{dt} = k_0 \quad 2-2$$

Aby rozwiązać powyższe równania należy dokonać rozdzielenia zmiennych a następnie przeprowadzić obustronne całkowanie. Przyjmuje się przy tym jako warunek początkowy, że stężenie substratu przy $t = 0$ wynosi c_0 natomiast brak produktu, tj. $x = 0$. Po dowolnym czasie reakcji ($t > 0$), chwilowe stężenie substratu i produktu oznaczają odpowiednio symbole c i x .

Z równania 2-1 wynika:

$$-dc = v_s k_0 dt \quad 2-1a$$

$$-\int_{c_0}^c dc = |v_s| k_0 \int_{t=0}^t dt \quad 2-1b$$

$$c_0 - c = |v_s| k_0 t \quad \text{ i } \quad c - c_0 = -|v_s| k_0 t \quad 2-1c$$

Z całkowitej postaci równania kinetycznego dla reakcji zerowego rzędu (2-1c) można skorzystać przy obliczaniu stałej szybkości tego typu reakcji:

$$[\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}] k_0 = \frac{1}{|v_s|} \frac{c_0 - c}{t} \quad 2-1d$$

a także chwilowego stężenia substratu:

$$c = c_0 - |v_s| k_0 t \quad 2-1e$$

Stwierdzamy, że stężenie substratu w reakcjach zerowego rzędu maleje liniowo z upływem czasu reakcji.

Analogicznie postępując w przypadku równania 2-2

$$dx = v_p k_0 dt \quad 2-2a$$

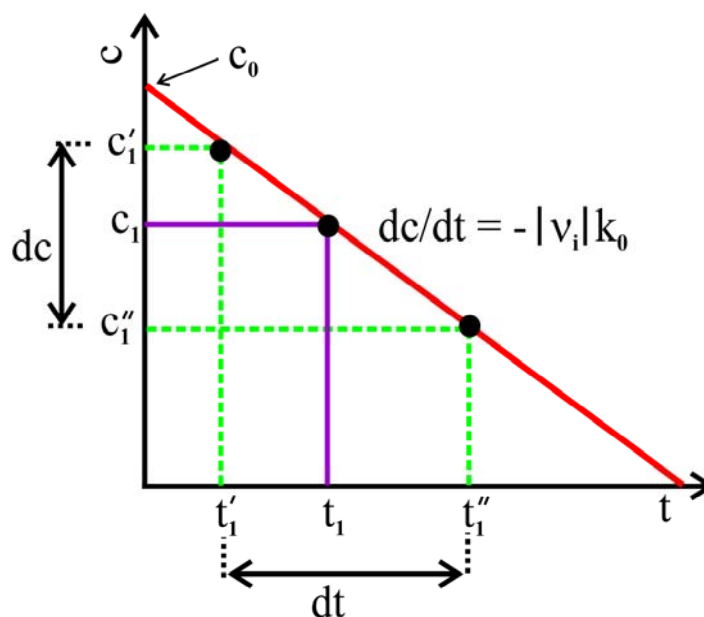
$$\int_{x=0}^x dc_p = v_p k_0 \int_{t=0}^t dt \quad 2-2b$$

uzyskujemy całkowite równanie kinetyczne w postaci pokazującej, że stężenie produktu rośnie liniowo z upływem czasu reakcji.

$$x = v_p k_0 t \quad 2-2c$$

$$\text{Zatem} \quad [\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}] k_0 = \frac{1}{v_p} \frac{x}{t} \quad 2-2d$$

Wniosek: **reakcję zerowego rzędu można zidentyfikować na podstawie liniowego ubytku stężenia substratu (2-1e) lub liniowego przyrostu stężenia produktu w czasie reakcji (2-2c)**. Jak widać na rys 2.1, ujemny współczynnik kierunkowy takiej liniowej zależności dla substratu jest określony przez iloczyn współczynnika stechiometrycznego substratu i stałej szybkości reakcji zerowego rzędu ($v_s k_0$), zgodnie z równaniem 2-1e.



Rys 2.1. Zmiana stężenia substratu w czasie reakcji zerowego rzędu.

Z połączenia równania 2-1d i 2-2d otrzymujemy

$$[\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}] k_0 = \frac{1}{|v_S|} \frac{c_0 - c}{t} = \frac{1}{v_P} \frac{x}{t} \quad 2-3$$

Tak jak można było oczekiwać (patrz wzór 1-6) przy założeniu nieobecności produktu w mieszaninie reakcyjnej przy $t = 0$, na podstawie równania 2-3 stwierdzamy, że w każdym momencie reakcji stosunek różnicy między początkowym i chwilowym stężeniem substratu ($c_0 - c$) do bezwzględnej wartości współczynnika stechiometrycznego substratu jest równy ilorazowi chwilowego stężenia produktu (x) i współczynnika stechiometrycznego produktu.

Ponieważ w takich warunkach spełniona jest równość: $\frac{c_0 - c}{|v_S|} = \frac{x}{v_P}$ to stąd:

$$c = c_0 - \frac{|v_S|}{v_P} x \quad 2-4$$

oraz

$$x = \frac{v_P}{|v_S|} (c_0 - c) \quad 2-5$$

Jeżeli więc znane są współczynniki stechiometryczne reagentów oraz początkowe stężenie substratu (c_0), to mierząc chwilowe stężenie produktu (x) można w każdym momencie reakcji obliczyć chwilowe stężenie substratu (c). Ponadto łatwo można obliczyć stężenie produktu po zakończeniu reakcji (x_∞ przy $t = \infty$), kiedy nastąpiło całkowite wyczerpanie się substratu ($c = 0$):

$$x_\infty = \frac{v_P}{|v_S|} c_0 \quad 2-6$$

Na drodze algebraicznej, stałą szybkości reakcji zerowego rzędu można wyznaczyć korzystając z danych doświadczalnych nie tylko wtedy, kiedy znana jest wartość stężenia substratu (c_0) przy $t = 0$ i chwilowego stężenia substratu (c) po czasie t . Można tego dokonać również mierząc chwilowe stężenie substratu po upływie dwóch niewiele różniących się czasów reakcji. Równanie 2-1e przyjmuje wtedy odpowiednio postać:

$$c'_1 = c_0 - |v_s|k_0t'_1 \quad \text{i} \quad c''_1 = c_0 - |v_s|k_0t''_1 \quad 2-7$$

Z odjęcia stronami powyższych równań wynika:

$$c'_1 - c''_1 = -|v_s|k_0(t'_1 - t''_1)$$

$$\text{skąd} \quad -|v_s|k_0 = \frac{c'_1 - c''_1}{t'_1 - t''_1} \quad \text{i} \quad |v_s|k_0 = \frac{c'_1 - c''_1}{t''_1 - t'_1} \quad 2-8$$

Stałą szybkości można też określić w analogiczny sposób na podstawie pomiaru stężenia produktu po upływie dwóch czasów reakcji. Zapisując podobnie równanie 2-2c:

$$x_2 = v_P k_0 t_2 \quad \text{i} \quad x_1 = v_P k_0 t_1$$

po odjęciu stronami i przekształceniu otrzymamy:

$$|v_P|k_0 = \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1} \quad 2-9$$

Charakterystyczną wielkością w kinetyce chemicznej jest **czas połowicznej przemiany (okres półtrwania reakcji), oznaczany literą τ . Jest to czas, w którym przereagowuje połowa początkowego stężenia substratu ($c_0/2$).** W przypadku reakcji zerowego rzędu z całkowitej postaci równania kinetycznego 2-1c uzyskujemy:

$$\tau = \frac{c_0 - \frac{1}{2}c_0}{|v_s|k_0} = \frac{c_0}{2|v_s|k_0} \quad [\text{s}] \quad 2-10$$

Stwierdzamy, że **czas połowicznej przemiany w reakcji zerowego rzędu jest wprost proporcjonalny do początkowego stężenia substratu (c_0) a odwrotnie proporcjonalny do stałej szybkości (k_0).**

W sposób oczywisty wszystkie wyżej przedstawione równania ulegają uproszczeniu przy równej jedności bezwzględnej wartości współczynnika stechiometrycznego substratu i produktu, a także przy $|v_S| = v_P$.

2.1.2. Reakcje I rzędu, wyznaczanie stałej szybkości, k_1 [s^{-1}].

Dla reakcji $v_s S \xrightarrow{k_1} v_p P$ zachodzącej zgodnie z kinetyką pierwszego rzędu, przy czym $v_s \neq v_p$, różniczkowe równanie kinetyczne, wyrażające wpływ stężenia substratu (c) na szybkość reakcji ma postać:

$$-\frac{1}{|v_s|} \frac{dc}{dt} = k_0 c \quad 2-11$$

Tak jak to uczyniono analizując kinetykę reakcji zerowego rzędu, rozwiązując powyższe równanie dokonuje się rozdzielenia zmiennych, a następnie przeprowadza się obustronne całkowanie przyjmując jako warunek początkowy, że stężenie substratu przy $t = 0$ wynosi c_0 , natomiast brak jest produktu, $x = 0$.

$$-\frac{dc}{c} = |v_s| k_1 dt \quad 2-11a$$

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc}{c} = |v_s| k_1 \int_0^t dt \quad 2-11b$$

Wynika stąd całkowite równanie kinetyczne reakcji pierwszego rzędu:

$$\ln \frac{c_0}{c} = |v_s| k_1 t \quad \text{lub} \quad \ln \frac{c}{c_0} = -|v_s| k_1 t \quad 2-11c$$

Po przekształceniu równania 2-11c łatwo można obliczyć stałą szybkości reakcji pierwszego rzędu jeżeli znane jest stężenie początkowe i zostanie wyznaczone chwilowe substratu:

$$k_1 = \frac{1}{t} \frac{1}{|v_s|} \ln \frac{c_0}{c} = [s^{-1}] \quad 2-11d$$

Z kolei jeżeli znana jest stała szybkości badanej reakcji pierwszego rzędu, to przy danym początkowym stężeniu substratu można określić chwilowe stężenie substratu w dowolnym momencie takiej reakcji

$$\ln c = \ln c_0 - |v_s| k_1 t \quad 2-11e$$

Jeżeli przed rozpoczęciem reakcji nie było w układzie produktu ($x = 0$), to spełniona jest ogólna zależność $c = c_0 - \frac{|v_s|}{v_p} x$ (2-4) uwzględniająca współczynniki stechiometryczne w relacji między chwilowym stężeniem substratu (c) i produktu (x). Ponadto stężenie produktu po zakończeniu reakcji przy $t = \infty$ podaje wyrażenie: $x_\infty = \frac{v_p}{|v_s|} c_0$ (2-6). Po podstawieniu tych zależności do wzoru 2-11c otrzymujemy:

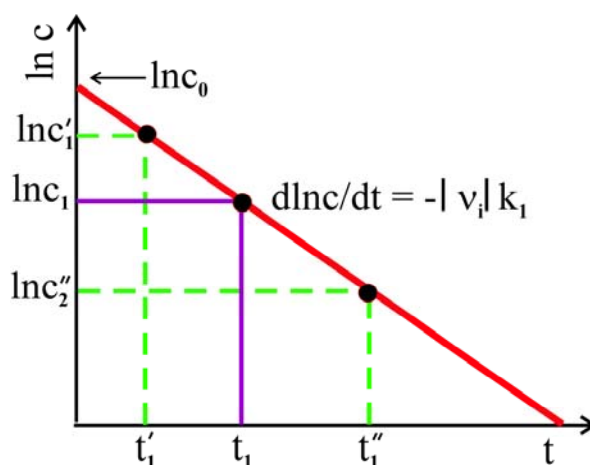
$$\ln \frac{c_0}{c} = \ln \frac{c_0}{c_0 - \frac{|v_s|}{v_p} x} = \ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x} = |v_s| k_1 t \quad 2-12$$

Stąd:

$$k_1 = \frac{1}{|v_s|t} \ln \frac{c_0}{c} = \frac{1}{|v_s|t} \ln \frac{c_0}{c_0 - \frac{|v_s|}{\nu_P} x} = \frac{1}{|v_s|t} \ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x} \quad 2-13$$

Jak widać, wyznaczenie stałej szybkości k_1 możliwe jest nie tylko wtedy, kiedy znamy stężenie początkowe substratu (c_0 przy $t=0$) i jego stężenie chwilowe (c), ale i wtedy, kiedy śledzimy przyrost stężenia produktu (x przy t), względnie kiedy nie znając c_0 wyznaczmy doświadczalnie stężenie produktu w trakcie reakcji (x przy t) i po jej zakończeniu (x_∞ po t_∞).

Z równania 2-11e ($\ln c = \ln c_0 - |v_s|k_1t$) wynika, że **charakterystycznym dla reakcji pierwszego rzędu jest liniowe zmniejszanie się wartości logarytmu naturalnego z chwilowego stężenia substratu w czasie reakcji** (rys.2.2). Wartość ujemnego współczynnika kierunkowego tej liniowej zależności jest określona przez iloczyn współczynnika stechiometrycznego substratu i stałej szybkości reakcji pierwszego rzędu ($|v_s|k_1$).



Rys. 2.2. Zmiana \ln ze stężenia substratu w czasie reakcji I rzędu.

Stałą szybkości można też określić metodą algebraiczną jeżeli znana jest wartość chwilowego stężenia substratu po dwóch niewiele różniących się czasach reakcji. Zapisując odpowiednio całkowite równanie kinetyczne (2-11e) właściwe dla reakcji I rzędu:

$$\ln c' = \ln c_0 - |v_s| k_1 t' \quad \ln c'' = \ln c_0 - |v_s| k_1 t''$$

po odjęciu stronami otrzymamy:

$$\ln c' - \ln c'' = -|v_s| k_1 (t' - t'') = |v_s| k_1 (t'' - t')$$

Zatem:
$$\frac{\ln c' - \ln c''}{t'' - t'} = |v_s| k_1 \quad 2-14$$

Korzystając z definicji ln, równanie kinetyczne 2-11c można też zapisać jako:

$$c = c_0 \exp(-|v_s|k_1 t) \quad 2-15$$

Oznacza to, że w reakcji pierwszego rzędu następuje eksponencjalny zanik substratu w czasie, tym szybciej im większa jest wartość stałej szybkości reakcji (rys.2.3). W rezultacie różnica między stężeniem początkowym i chwilowym substratu rośnie eksponencjalnie w czasie reakcji i wynosi:

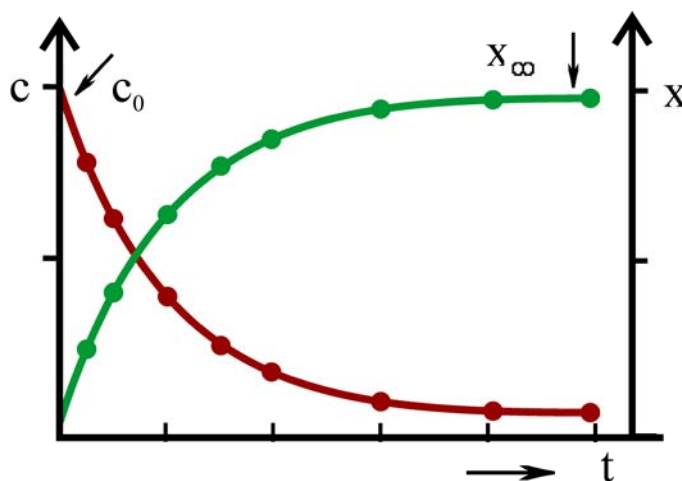
$$c_0 - c = c_0 [1 - \exp(-|v_s|k_1 t)] \quad 2-16$$

Tym samym eksponencjalnie rośnie stężenie produktu w czasie reakcji.

Pamiętając, że $c_0 - c = \frac{|v_S|}{v_P} x$ i $c_0 = \frac{|v_S|}{v_P} x_\infty$ otrzymujemy wyrażenie opisujące

wzrost stężenia produktu w czasie reakcji (rys. 2.3):

$$x = x_\infty [1 - \exp(-|v_s|k_1 t)] \quad 2-17$$



Rys. 2.3. Eksponencjalna zależność stężenia substratu i produktu w czasie reakcji I rzędu ($x_\infty = c_0 v_P / |v_S|$).

Z całkowitego równania kinetycznego reakcji pierwszego rzędu (2-11c) wynika, że czas w którym przereagowuje połowa początkowego stężenia substratu ($c_0/2$) wynosi:

$$\tau = \frac{1}{|v_s|k_1} \ln \frac{c_0}{0,5 c_0} = \frac{\ln 2}{|v_s|k_1} \quad 2-18$$

Jak widać, **w reakcji pierwszego rzędu czas połowicznej przemiany τ nie zależy od stężenia substratu i jest odwrotnie proporcjonalny do stałej szybkości.**

Niekiedy w układzie reakcyjnym znajduje się już początkowo (przy $t=0$) pewna ilość produktu x_0 . Wtedy:

$$x = x_0 + \frac{v_P}{|v_S|} c_0 [1 - \exp(-|v_S|k_1 t)] = x_0 + x_\infty [1 - \exp(-|v_S|k_1 t)] \quad 2-19$$

Ogromnie ważne jest przeprowadzenie badań kinetycznych np. przy ustalaniu dawkowania leków. Jak ustalono, większość reakcji z udziałem leków w organizmach żywych przebiega według kinetyki pierwszego rzędu i wtedy okres połowicznej przemiany leku jest niezależny od podanej dawki. Jednak im większa jest dawka leku i tym samym większe stężenie w roztworze fizjologicznym, tym większa jest szybkość reakcji przebiegających z jego udziałem.

Przykład: Obliczenie czasu połowicznej przemiany w reakcji rozkładu $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ (pierwszego rzędu) oraz ciśnienia N_2O_5 po 600s od rozpoczęcia reakcji, jeżeli przy $T = 298\text{K}$ stała szybkości wymienionej reakcji jest równa $k_1 = 3,38 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, a ciśnienie początkowe N_2O_5 wynosi $p_0 = 6,66 \cdot 10^4 \text{ Nm}^{-2}$. Rozwiązanie:

$$-d[\text{N}_2\text{O}_5]/dt = 2k_1[\text{N}_2\text{O}_5] \quad t = \frac{1}{2k_1} \ln \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]_{(t=0)}}{[\text{N}_2\text{O}_5]}$$

$$\tau = \frac{1}{2k_1} \ln 2 = \frac{\ln 2}{2 \cdot 3,38 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}} = 1,03 \cdot 10^4 \text{ s}$$

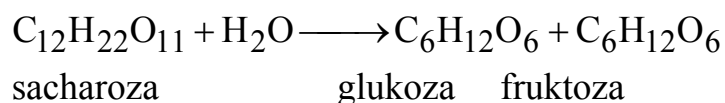
$$p(\text{N}_2\text{O}_5, t=600\text{s}) = p_0 e^{-2k_1 t} = 6,66 \cdot 10^4 \text{ Nm}^{-2} e^{-(6,76 \cdot 10^{-5}) \cdot 600} = 6,40 \cdot 10^4 \text{ Nm}^{-2}$$

Wszystkie równania kinetyczne właściwe dla reakcji pierwszego rzędu ulegają uproszczeniu wtedy, kiedy bezwzględna wartość współczynnika stechiometrycznego substratu i produktu jest równa jedności lub $|v_{S_i}| = v_{P_i}$.

Niekiedy wielkości fizykochemiczne mierzone w celu ustalenia kinetyki reakcji są liniową kombinacją stężenia kilku reagentów w danym układzie. Sposób rozwiązania takiego problemu jest pokazany poniżej na przykładzie analizy kinetyki reakcji inwersji sacharozy na podstawie pomiarów kąta skręcenia płaszczyzny światła spolaryzowanego w trakcie reakcji.

2.1.2.1. Reakcje pseudo-pierwszego rzędu - reakcja inwersji sacharozy.

Katalizowana przez jony H^+ reakcja hydrolizy sacharozy (inwersji sacharozy) prowadzi do równomolowej mieszaniny glukozy i fruktozy zgodnie z równaniem:



Przy $T = \text{const}$, w obecności nadmiaru cząsteczek wody w rozcieńczonych roztworach, o szybkości reakcji inwersji decyduje wyłącznie stężenie sacharozy i zatem spełnione jest równanie kinetyczne właściwe dla reakcji pierwszego rzędu:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_{0S}}{c_S} \quad 2-20$$

$$\ln c_S = \ln c_{0S} - kt \quad 2-20a$$

Wobec jednostkowej wartości współczynników stechiometrycznych ($|v_{S_i}| = v_{P_i} = 1$), chwilowe stężenia obu produktów tj. glukozy (c_G) i fruktozy (c_F) są sobie równe. Jednocześnie każde z nich jest równe ubytkowi stężenia substratu tj. różnicy między początkowym stężeniem sacharozy (c_{0S}) i jej chwilowym stężeniem (c_S): $c_G = c_F = c_{0S} - c_S$. Odpowiednio końcowe stężenie glukozy ($c_{\infty G}$) jest równe końcowemu stężeniu fruktozy ($c_{\infty F}$), przy czym każde z tych stężeń jest równe początkowemu stężeniu sacharozy (c_{0S}).

Zarówno substrat jak i produkty to związki czynne optycznie (patrz rozdz. 6 [5]), przy czym sacharoza i glukoza powodują skręcenie płaszczyzny drgań liniowo spolaryzowanego promieniowania monochromatycznego w prawo, a fruktoza w lewo. Szczęśliwie, kąt skręcenia mieszaniny wymienionych związków jest w sposób addytywny zależny od stężenia wszystkich trzech reagentów i tym samym mierząc jego zmiany można śledzić postęp reakcji inwersji sacharozy. Początkowo dodatni kąt skręcenia płaszczyzny światła spolaryzowanego, właściwy dla mieszaniny reakcyjnej (α_0) przy $t=0$ maleje przy postępie hydrolizy aż do wartości ujemnej α_∞ po zakończeniu reakcji.

Pamiętamy, że mierzony w stopniach kąt skręcenia (α_i) płaszczyzny polaryzacji promieniowania monochromatycznego ($\lambda = \text{const}$) zależy od rodzaju substancji, grubości warstwy (d), przez którą światło przechodzi i w przypadku roztworu jest wprost proporcjonalny do stężenia substancji ($c_{g,i}$) wyrażonego w

gramach na 1 cm^3 : $\alpha_i = [\alpha_i]_\lambda^T \cdot d \cdot c_{g,i}$ [6]. Określany mianem skręcalności właściwej współczynnik proporcjonalności $[\alpha]_\lambda^T$ jest równy kątowi skręcenia płaszczyzny polaryzacji promieniowania monochromatycznego przez roztwór o jednostkowym stężeniu (1 g cm^{-3}) i jednostkowej grubości warstwy.

Dla linii D światła sodowego ($\lambda = 589,6 \text{ nm}$), przy $T = 293 \text{ K}$ skręcalności właściwe sacharozy, glukozy i fruktozy wynoszą odpowiednio: $\alpha_S = +66,5^\circ$, $\alpha_G = +52,5^\circ$ i $\alpha_F = -91,9^\circ$. Ponieważ sacharoza i powstająca a niej glukoza oraz fruktoza znajdują się w tych samych warunkach, w warstwie roztworu o tej samej grubości, to zależność między kątem skręcenia a stężeniem dla każdej z wymienionych substancji można zapisać w uproszczonej postaci: $\alpha_i = A_i c_i$ gdzie iloczyn ($[\alpha_i]_\lambda^T \cdot d$) zastąpiony zostaje symbolem odpowiednio (A_S) dla sacharozy, (A_G) dla glukozy i (A_F) dla fruktozy.

Przy założeniu, że przed rozpoczęciem pomiaru obok sacharozy w roztworze znajduje się pewna ilość glukozy i fruktozy (np. powstałych wcześniej z pewnej ilości sacharozy), przy uwzględnieniu właściwości addytywności początkową wartość kąta skręcenia dla wybranego $t=0$ opisuje wyrażenie:

$$\alpha_0 = A_S c_{0S} + A_F c_{0F} + A_G c_{0G} = A_S c_{0S} + (A_F + A_G) c_{0F} \quad 2-21$$

Z kolei dla kąta skręcenia mierzonego po pewnym czasie (t), przy uwzględnieniu, że $c_G = c_F = c_{0S} - c_S$ otrzymujemy:

$$\alpha_t = A_S c_S + A_F c_F + A_G c_G = A_S c_S + A_F [(c_{0S} - c_S) + c_{0F}] + A_G [(c_{0S} - c_S) + c_{0G}] \quad 2-22$$

$$\text{czyli} \quad \alpha_t = A_S c_S + (A_F + A_G) [c_{0F} + (c_{0S} - c_S)] \quad 2-22a$$

Natomiast po zakończeniu reakcji (po $t = \infty$), kiedy $c_{\infty G} = c_{\infty F} = c_{0S} + c_{0F}$

$$\alpha_{\infty} = (A_F + A_G) (c_{0F} + c_{0S}) = (A_F + A_G) c_{\infty F} \quad 2-23$$

W konsekwencji obliczone wielkości $\alpha_0 - \alpha_{\infty}$ i $\alpha_t - \alpha_{\infty}$ są proporcjonalne odpowiednio do początkowego i chwilowego stężenia sacharozy (c_{0S} i c_S):

$$\alpha_0 - \alpha_{\infty} = (A_S - A_F - A_G) c_{0S} \quad 2-24a$$

$$\alpha_t - \alpha_{\infty} = (A_S - A_F - A_G) c_S \quad 2-24b$$

Ponadto z odjęcia stronami równania 2-24b od 2-24a wynika:

$$\alpha_0 - \alpha_t = (A_S - A_F - A_G) (c_{0S} - c_S) = (A_S - A_F - A_G) c_F \quad 2-24c$$

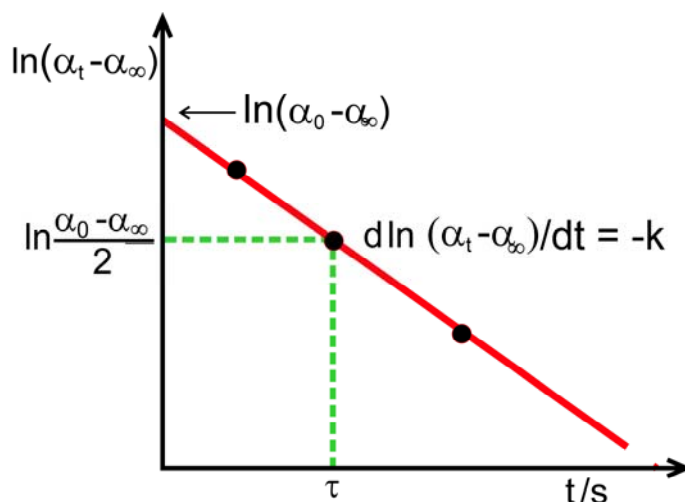
W rezultacie równanie kinetyczne (2-20) dla reakcji inwersji sacharozy (pierwszego rzędu w założonych warunkach) przyjmuje postać:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_{\infty}}{\alpha_t - \alpha_{\infty}} \quad 2-25$$

$$\text{Zatem:} \quad \ln(\alpha_t - \alpha_{\infty}) = \ln(\alpha_0 - \alpha_{\infty}) - kt \quad 2-26a$$

$$\text{i} \quad \log(\alpha_t - \alpha_{\infty}) = \log(\alpha_0 - \alpha_{\infty}) - \frac{k}{2,303} t \quad 2-26b$$

Graficznym obrazem równania 2-26a jest linia prosta na rys. 2.4.



Rys.2.4. Kinetyka reakcji inwersji sacharozy.

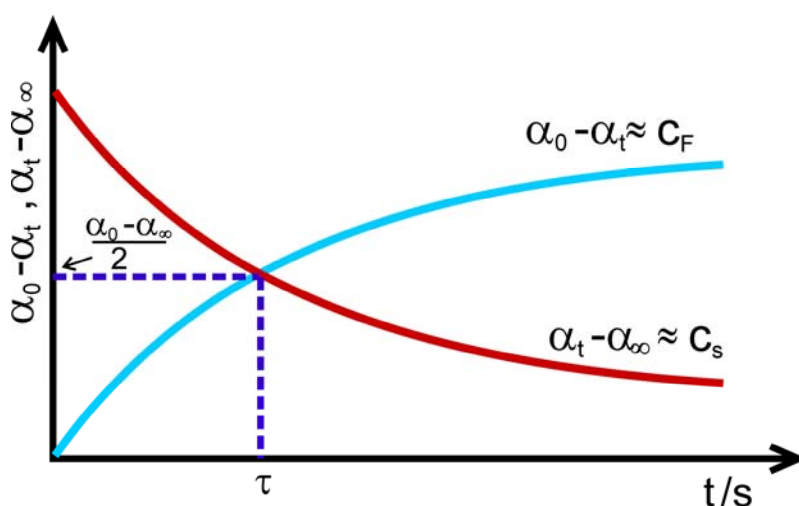
Korzystając z definicji ln, równanie 2-26a dla czasu t po rozpoczęciu hydrolizy sacharozy można zapisać w postaci:

$$(\alpha_t - \alpha_\infty) = (\alpha_0 - \alpha_\infty) \cdot \exp(-kt) \quad 2-26c$$

Z kolei dla czasu t + Δt :

$$(\alpha_{t+\Delta t} - \alpha_\infty) = (\alpha_0 - \alpha_\infty) \cdot \exp(-k(t + \Delta t)) \quad 2-26d$$

Jak widać, zgodnie z równaniem kinetycznym reakcji I rzędu następuje eksponencjalny ubytek stężenia sacharozy w czasie reakcji hydrolizy (inwersji). Odpowiednio eksponencjalnie rośnie stężenie fruktozy i glukozy (rys.2.5).



Rys.2.5. Ubytek stężenia sacharozy podczas reakcji hydrolizy i przyrost stężenia fruktozy oraz glukozy.

Odejmując stronami równanie 2-26d od 2-26c otrzymujemy wyrażenie opisujące zmianę kąta skręcenia $(\alpha_t - \alpha_{t+\Delta t}) = \Delta\alpha$, która dokonuje się w okresie czasu Δt hydrolizy sacharozy:

$$(\alpha_t - \alpha_{t+\Delta t}) = (\alpha_0 - \alpha_\infty) \cdot \exp(-kt)[1 - \exp(-k\Delta t)] \quad 2-26e$$

Po obustronnym logarytmowaniu równanie 2-26e przyjmuje postać:

$$\ln(\alpha_t - \alpha_{t+\Delta t}) = -kt + \ln(\alpha_0 - \alpha_\infty) + \ln[1 - \exp(-k\Delta t)] \quad 2-26f$$

Jeżeli zatem pomiary kąta skręcenia zostaną przeprowadzone po kolejnych takich samych okresach czasu hydrolizy (Δt), to otrzymamy liniową zależność logarytmu naturalnego ze zmiany kąta skręcenia zachodzącego w tych okresach czasu $[\ln(\alpha_t - \alpha_{t+\Delta t})]$ od czasu t upływającego od rozpoczęcia hydrolizy. Współczynnik kierunkowy regresji liniowej służy w takim przypadku do wyznaczenia stałej szybkości k (a = -k), a rzędna początkowa przy t = 0 jest wtedy równa sumie drugiego i trzeciego wyrażenia po prawej stronie:

$$b = \ln(\alpha_0 - \alpha_\infty) + \ln[1 - \exp(-k\Delta t)]$$

Przykład:

Obliczenie stałej szybkości inwersji sacharozy przy wykorzystaniu równania 2-25:

$k = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}$, na podstawie pomiarów kąta skręcenia w chwili rozpoczęcia i

w czasie trwania reakcji:

$$t \cdot 10^{-3} [\text{s}] \quad 0 \quad 1,2 \quad 2,4 \quad 10,8 \quad 18,0 \quad \infty$$

$$\alpha_t [\text{deg}] \quad 6,6 \quad 5,79 \quad 5,0 \quad 1,4 \quad -0,24 \quad -1,98$$

Stąd:

$$k_1 = \frac{2,303}{1200\text{s}} \log \frac{8,58}{7,77} = 8,26 \cdot 10^{-5} [\text{s}^{-1}]$$

$$k_2 = \frac{2,303}{2400\text{s}} \log \frac{8,58}{6,98} = 8,60 \cdot 10^{-5} [\text{s}^{-1}]$$

$$k_3 = \frac{2,303}{18000\text{s}} \log \frac{8,58}{1,74} = 8,76 \cdot 10^{-5} [\text{s}^{-1}]$$

$$k = (8,58 \pm 0,18) \cdot 10^{-5} [\text{s}^{-1}]$$

Biorąc pod uwagę, że $\alpha_\tau - \alpha_\infty = \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{2}$ skąd $\ln(\alpha_\tau - \alpha_\infty) = \ln(\alpha_0 - \alpha_\infty) - \ln 2$,

a całkowite równanie kinetyczne dla reakcji inwersji sacharozy ma postać:
 $\ln(\alpha_\tau - \alpha_\infty) = \ln(\alpha_0 - \alpha_\infty) - k\tau$ otrzymujemy:

$$\tau = \frac{\log 2}{k} = \frac{0,693}{8,58 \cdot 10^{-5} [\text{s}^{-1}]} = (8,08 \pm 0,18) 10^3 [\text{s}]$$

2.1.3. Reakcje II rzędu, wyznaczanie stałej szybkości, k_2 [$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$].

2.1.3.1. Analiza kinetyki reakcji II rzędu zachodzących według równania

a) $2S \rightarrow P$ lub b) $S_A + S_B \rightarrow P$, przy jednakowym stężeniu początkowym substratów ($c_{0,A} = c_{0,B} = c_0$) i braku produktów przy $t=0$. Różniczkowe równanie kinetyczne właściwe dla reakcji drugiego rzędu przebiegających w takich warunkach ma postać:

$$-\frac{1}{|v_s|} \frac{dc}{dt} = k_2 c^2 \quad 2-27$$

Oznacza to, że szybkość reakcji określana na podstawie pomiarów ubytku stężenia substratu w tego typu reakcjach jest wprost proporcjonalna do stężenia substratu w drugiej potęgze.

Rozwiązując równanie 2-27 rozdzielamy zmienne i przeprowadzamy obustronne całkowanie przyjmując, że początkowo (dla $t = 0$) stężenie substratu (lub obu substratów) wynosi c_0 , natomiast brak jest produktu tj. $x = 0$:

$$-\frac{1}{|v_s|} \frac{dc}{c^2} = k_2 dt \quad 2-28a$$

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc}{c^2} = |v_s| k_2 \int_0^t dt \quad 2-28b$$

Wynikiem jest kinetyczne równanie reakcji drugiego rzędu w postaci całkowej:

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = |v_s| k_2 t \quad 2-28c$$

lub

$$\frac{c_0 - c}{c \cdot c_0} = |v_s| k_2 t$$

Z przekształcenia równania 2-28c wynika wyrażenie opisujące stałą szybkości reakcji drugiego rzędu:

$$k_2 = \frac{1}{|v_s| t} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right) = \frac{1}{|v_s| t} \left(\frac{c_0 - c}{c \cdot c_0} \right) = \frac{1}{|v_s| t \cdot c_0} \left(\frac{c_0 - c}{c} \right) = \quad 2-28d$$

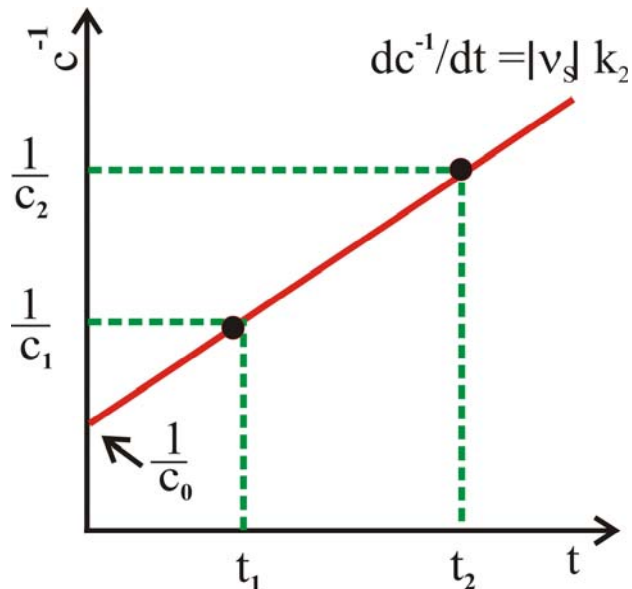
oraz chwilowe stężenie substratu w rozważanym typie reakcji:

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + |v_s| k_2 t \quad 2-29$$

skąd:

$$c = \frac{c_0}{1 + |v_s| k_2 c_0 t} \quad 2-29a$$

Z równania 2-29 wynika, że reakcję drugiego rzędu przy założonych wyżej warunkach początkowych charakteryzuje liniowy wzrost odwrotności chwilowego stężenia substratu (c^{-1}) w czasie reakcji (t). Współczynnik kierunkowy tej liniowej zależności jest równy iloczynowi bezwzględnej wartości współczynnika stechiometrycznego i stałej szybkości reakcji ($|v_s| k_2$), patrz rys.2.6.



Rys.2.6. Zależność odwrotności stężenia substratu od czasu w reakcji II rzędu $2S \rightarrow P$ oraz $S_A + S_B \rightarrow P$, przy jednakowym stężeniu początkowym substratów.

Stałą szybkości k_2 można obliczyć metodą algebraiczną, po wykonaniu pomiaru chwilowego stężenia jednego z substratów przy dwóch niezbyt odległych czasach reakcji t_1 i t_2 . Zapisując odpowiednio całkowite równanie kinetyczne (2-29) właściwe dla reakcji II rzędu:

$$\frac{1}{c_2} = \frac{1}{c_0} + |v_s| k_2 t_2 \quad \text{i} \quad \frac{1}{c_1} = \frac{1}{c_0} + |v_s| k_2 t_1 \quad 2-29b$$

po odjęciu stronami otrzymujemy:

$$\frac{1}{c_2} - \frac{1}{c_1} = |v_s| k_2 (t_2 - t_1) \quad \text{i stąd:} \quad k_2 = \frac{1}{|v_s| (t_2 - t_1)} \left(\frac{1}{c_2} - \frac{1}{c_1} \right). \quad 2-29c$$

Niekiedy wyznacza się stałą szybkości na podstawie pomiaru przyrostu stężenia produktów.

Wiemy już, że przy założeniu braku produktu w mieszaninie reakcyjnej przy $t = 0$ zależność między chwilowym stężeniem substratu i produktu ma

$$\text{postać: } c = c_0 - \frac{v_s}{v_p} x.$$

Zatem z równania 2-28d po przekształceniach wynika:

$$k_2 = \frac{1}{t \cdot c_0} \frac{x}{(v_p c_0 - |v_s| x)} \quad 2-29d$$

Jak widać stałą szybkości reakcji II rzędu można wyznaczyć nie tylko mierząc ubytek stężenia substratu w czasie reakcji, ale także mierząc przyrost stężenia produktu. Jest to możliwe oczywiście wtedy, kiedy znane jest stężenie początkowe substratu.

Jeżeli w szczególnym przypadku $v_p = |v_S|$ to równanie 2-29d przyjmuje postać:

$$k_2 = \frac{1}{|v_S| \cdot t \cdot c_0} \frac{x}{(c_0 - x)} \quad 2-29e$$

Do takiego rezultatu samego dochodzimy też bezpośrednio rozwiązując różniczkowe równanie kinetyczne dla reakcji II rzędu o jednostkowych współczynnikach stechiometrycznych wszystkich reagentów, kiedy to szybkość reakcji mierzona przypadającym na jednostkę czasu ubytkiem stężenia substratów jest równa szybkości reakcji mierzonej przyrostem stężenia produktów:

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{dx}{dt} = kc^2.$$

Przy uwzględnieniu $c = (c_0 - x)$ powyższe równanie zapisujemy jako:

$$\frac{dx}{dt} = k(c_0 - x)^2 \quad 2-30$$

Rozdzielamy zmienne i obustronnie całkujemy:

$$\frac{dx}{(c_0 - x)^2} = k dt$$

$$\int_{x=0}^x (c_0 - x)^{-2} dx = k \int_{t=0}^t dt$$

$$(c_0 - x)^{-1} \Big|_{x=0}^x = k \Big|_0^t$$

Zatem $(c_0 - x)^{-1} - c_0^{-1} = kt \quad 2-30a$

czyli $\frac{1}{c_0 - x} - \frac{1}{c_0} = kt \quad 2-30b$

Po sprowadzeniu do wspólnego mianownika otrzymujemy:

$$\frac{c_0 - c_0 + x}{c_0(c_0 - x)} = kt \quad \text{i po przekształceniu:} \quad \frac{x}{c_0(c_0 - x)} = kt$$

Stąd $k = \frac{1}{c_0 \cdot t} \frac{x}{c_0 - x} \quad 2-30c$

Przypomnienie:

$$\int_i^k (c_0 - x)^{-2} dx \quad \text{podstawiamy:} \quad c_0 - x = y \quad \text{oraz} \quad -dx = dy$$

i otrzymujemy:

$$-\int_i^k \frac{dy}{y^2} = -\int_i^k y^{-2} dy = y^{-1} \Big|_i^k$$

$$\text{a więc} \quad \int_i^k (c_0 - x)^{-2} dx = (c_0 - x)^{-1} \Big|_i^k$$

Z całkowego równania kinetycznego reakcji drugiego rzędu, przy jednakowym stężeniu początkowym substratów (2-29) wynika, że czas połowicznej przemiany jest odwrotnie proporcjonalny do początkowego stężenia substratu (c_0):

$$\tau = \frac{1}{|v_s|k_2} \left(\frac{1}{0,5c_0} - \frac{1}{c_0} \right) = \frac{1}{|v_s|k_2c_0} \quad [s] \quad 2-31$$

Przykład: Obliczenie czasu (t), po którym w reakcji II rzędu $2S \rightarrow P$ o stałej szybkości $k_2 = 3,5 \cdot 10^{-4} [\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}^{-1}]$ nastąpi zmiana stężenia substratu od $0,26 \text{ mol dm}^{-3}$ do $0,011 \text{ mol dm}^{-3}$.

$$\text{Dla rozważanej reakcji:} \quad -\frac{d[S]}{dt} = 2k[S]^2 \quad |v_s| = 2$$

$$\text{Ponieważ} \quad \frac{1}{[S]} - \frac{1}{[S]_0} = 2kt$$

$$\text{to} \quad t = \frac{1}{2k} \left[\frac{1}{[S]} - \frac{1}{[S]_0} \right]$$

Po podstawieniu podanych wyżej danych:

$$t = \frac{1}{2 \cdot 3,5 \cdot 10^{-4}} \left[\frac{1}{0,011} - \frac{1}{0,26} \right] \frac{1}{\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}^{-1}} [\text{mol}^{-1} \text{dm}^3] = 1,24 \cdot 10^5 \text{ s}$$

2.1.3.2. Reakcje II rzędu, z substratami o różnych stężeniach początkowych.

W szeregu reakcji II rzędu $S_A + S_B \xrightarrow{k_2} P$ uczestniczą substraty o różnych stężeniach początkowych, $c_{0,A} \neq c_{0,B}$, w prostszym przypadku o równych współczynnikach stechiometrycznych $\nu_A = \nu_B$, nie różniących się od współczynnika stechiometrycznego produktu ν_P . Szybkość reakcji mierzona przyrostem stężenia produktu (równego ubytkowi stężenia każdego z substratów) jest wtedy wprost proporcjonalna do stężenia obu substratów. Przy tym chwilowe stężenie każdego z substratów (c_A) lub (c_B) jest równe wprost różnicy między odpowiednim stężeniem początkowym ($c_{0,A}$) lub ($c_{0,B}$) a chwilowym stężeniem produktu (x): $c_A = (c_{0,A} - x)$ i $c_B = (c_{0,B} - x)$.

W takich warunkach różniczkowe równanie kinetyczne reakcji II rzędu ma postać:

$$\frac{dx}{dt} = k_2 c_A c_B = k_2 (c_{0,A} - x)(c_{0,B} - x) \quad 2-32$$

Aby rozwiązać to równanie zaczynamy od rozdzielenia zmiennych

$$\frac{dx}{(c_{0,A} - x)(c_{0,B} - x)} = k_2 dt \quad 2-32a$$

$$\text{a ponieważ: } (c_{0,A} - x) - (c_{0,B} - x) = c_{0,A} - c_{0,B} \quad 2-33$$

to wolno nam pomnożyć licznik przez wyrażenie zapisane po lewej stronie równania (2-33) a mianownik przez wyrażenie zapisane po stronie prawej.

$$\text{Wynika stąd: } \frac{1}{(c_{0,A} - c_{0,B})} \frac{(c_{0,A} - x) - (c_{0,B} - x)}{(c_{0,A} - x)(c_{0,B} - x)} dx = k_2 dt \quad 2-34$$

Po rozłożeniu drugiego członu po lewej stronie równania 2-34 na dwa ułamki proste i obustronnym pomnożeniu przez $(c_{0,A} - c_{0,B})$ otrzymujemy ostatecznie różniczkowe równanie kinetyczne w postaci:

$$\left(\frac{1}{(c_{0,B} - x)} - \frac{1}{(c_{0,A} - x)} \right) dx = k_2 (c_{0,A} - c_{0,B}) dt \quad 2-35$$

Przeprowadzamy całkowanie, zakładając brak produktu ($x = 0$) przy $t = 0$:

$$\int_0^x \left[\frac{1}{(c_{0,B} - x)} - \frac{1}{(c_{0,A} - x)} \right] dx = k_2 (c_{0,A} - c_{0,B}) \int_0^t dt \quad 2-35a$$

$$\left(\text{Przypomnienie: } \int_0^x \frac{1}{[a - x]} dx = -\ln[a - x] \Big|_0^x = -\ln \frac{[a - x]}{[a]} \right)$$

Otrzymujemy całkową postać równania kinetycznego II rzędu:

$$\ln \frac{(c_{0,A} - x)}{c_{0,A}} - \ln \frac{(c_{0,B} - x)}{c_{0,B}} = k_2 (c_{0,A} - c_{0,B}) t \quad 2-36$$

Przy uwzględnieniu, że różnica między początkowym stężeniem substratu i chwilowym stężeniem produktu określa chwilowe stężenie substratu

$c_A = (c_{0,A} - x)$ i $c_B = (c_{0,B} - x)$ można równanie 2-36 zapisać też w postaci:

$$\ln \frac{c_A}{c_{0,A}} - \ln \frac{c_B}{c_{0,B}} = k_2 (c_{0,A} - c_{0,B}) t \quad 2-36a$$

lub

$$\ln \frac{c_A}{c_B} - \ln \frac{c_{0,A}}{c_{0,B}} = k_2 (c_{0,A} - c_{0,B}) t \quad 2-36b$$

skąd

$$k_2 = \frac{1}{t(c_{0,A} - c_{0,B})} \ln \frac{c_{0,B}}{c_{0,A}} \frac{c_A}{c_B} \quad 2-36c$$

Niekiedy stosowany jest równoważny sposób zapisu całkowych równań kinetycznych II rzędu po obustronnym pomnożeniu przez -1.

$$\ln \frac{c_B}{c_{0,B}} - \ln \frac{c_A}{c_{0,A}} = k_2 (c_{0,B} - c_{0,A}) t \quad 2-37a$$

$$\ln \frac{c_B}{c_A} - \ln \frac{c_{0,B}}{c_{0,A}} = k_2 (c_{0,B} - c_{0,A}) t \quad 2-37b$$

$$k_2 = \frac{1}{t(c_{0,B} - c_{0,A})} \ln \frac{c_{0,A}}{c_{0,B}} \frac{c_B}{c_A} \quad 2-37c$$

Powyższe równania wykazują istnienie liniowej zależności $\ln \frac{c_A}{c_B}$ (lub $\ln \frac{c_B}{c_A}$)

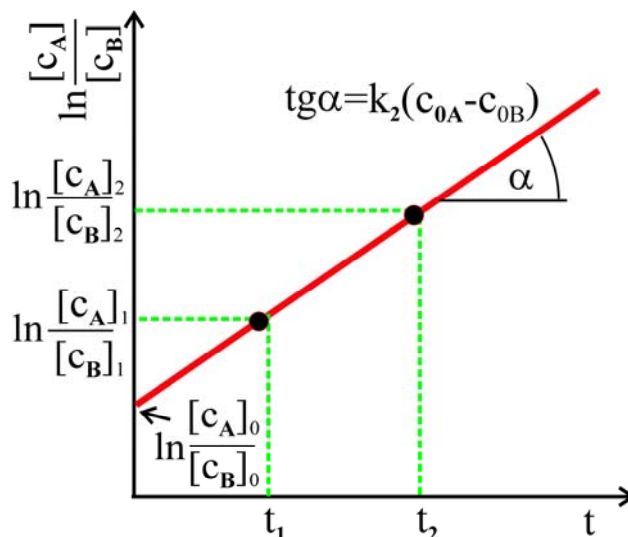
oraz $\ln \frac{c_A}{c_{0,A}}$ (lub $\ln \frac{c_B}{c_{0,B}}$) od czasu reakcji (t) a mianowicie:

$$\ln \frac{c_A}{c_B} = \ln \frac{c_{0,A}}{c_{0,B}} + k_2 (c_{0,A} - c_{0,B}) t \quad 2-38a$$

lub

$$\ln \frac{c_A}{c_{0,A}} = \ln \frac{c_B}{c_{0,B}} + k_2 (c_{0,A} - c_{0,B}) t \quad 2-38b$$

Dodatni współczynnik kierunkowy liniowej zależności (2-36b), zilustrowanej na rys.2.7 jest równy iloczynowi $k_2(c_{0,A} - c_{0,B})$, a punkt przecięcia prostej z osią rzędnych przy $t = 0$ wyznacza wartość $\ln c_{0,A} / c_{0,B}$. Analogiczny wykres otrzymamy przedstawiając $\ln c_B / c_A$ w funkcji czasu reakcji. Jednak wtedy współczynnik kierunkowy prostej jest równy $k_2 (c_{0,B} - c_{0,A})$, a punkt przecięcia prostej z osią rzędnych wyznacza odpowiednio wartość $\ln(c_{0,B} / c_{0,A})$.

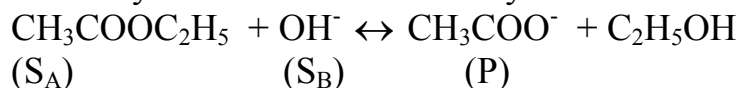


Rys.2-7. Ilustracja graficzna całkowego równania kinetycznego dla reakcji II rzędu, w której przy jednakowych współczynnikach stechiometrycznych różne są początkowe stężenia substratów. Współczynnik kierunkowy $a = k_2(c_{0A} - c_{0B})$.

W ogólnym przypadku reakcji II rzędu o różnych współczynnikach stechiometrycznych dla różnych substratów stałą szybkości opisuje równanie:

$$k_2 = \frac{1}{t(v_A c_{0,B} - v_B c_{0,A})} \ln \frac{c_{0,A} c_B}{c_{0,B} c_A} \quad 2-39$$

Według kinetyki drugiego rzędu przebiega między innymi reakcja zmydlania estrów w wodnym środowisku alkalicznym:



Przykład: Aby wyznaczyć stałą szybkości reakcji zmydlania octanu etylu kinetykę tej reakcji śledzono metodą miareczkową w warunkach pewnego nadmiaru zasady (pH=12) przy $T = \text{const}$ pobierając próby o jednakowej objętości po różnych okresach czasu i mierząc malejące stężenie jonów OH^- . Otrzymane wyniki miareczkowania wyrażono w objętości 0,05 M HCl zużytego do zobojętnienia 100 cm^3 roztworu w którym przebiegała reakcja:

t s	0	293	1691	∞
$V_{\text{HCl}} \text{ cm}^3$	47,65	38,92	22,58	11,48
	↓	↓	↓	↓
	$c_{0,B}$	$c_B = c_{0,B} - x$		$c_{\infty,B} = c_{0,B} - c_{0,A}$

Powyższe dane pozwalają na obliczenie początkowego, chwilowego i końcowego stężenia jonów OH^- i estru:

- stężenie początkowe jonów OH^- jest proporcjonalne do liczby cm^3 HCl zużytego w momencie początkowym:

$$c_{0,\text{OH}^-} = c_{0,B} = 47,65 \text{ cm}^3 (0,05 \text{ mol dm}^{-3} / 100 \text{ cm}^3) = 47,65 \cdot 0,05 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$$

- stężenie początkowe estru ($c_{0, \text{ester}} = c_{0, A}$) odpowiada różnicy między początkowym stężeniem jonów OH^- i stężeniem tychże jonów po zakończeniu reakcji:

$$c_{0, A} = c_{0, B} - (c_{0, B} - c_{0, A}) = (c_{0, B} - c_{\infty, B}) = \\ = (47,65 - 11,48) \text{ cm}^3 (0,05 \text{ mol dm}^{-3} / 100 \text{ cm}^3) = 36,17 \cdot 0,05 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$$

- różnica między początkowym stężeniem jonów OH^- i estru ($c_{0, B} - c_{0, A}$) wynika bezpośrednio z pomiaru $c_{\infty, B}$ po $t = \infty$:

$$c_{0, B} - c_{0, A} = c_{\infty, B} = 11,48 \text{ cm}^3 (0,05 \text{ mol dm}^{-3} / 100 \text{ cm}^3) = 5,74 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

- z dodania i odjęcia $c_{0, B}$ do wyrażenia $(c_{0, A} - x)$ wynika:
 $(c_{0, A} - x) = (c_{0, B} - x) - (c_{0, B} - c_{0, A})$ a więc: $c_A = c_B - c_{\infty, B}$
 Zatem chwilowe stężenie estru (c_A) obliczamy odejmując od chwilowego stężenia jonów OH^- (c_B) stężenie tychże jonów po zakończeniu reakcji ($c_{\infty, B}$):

Na przykład:

$$\text{po } 293 \text{ s} \quad c_A = (38,92 - 11,10) \text{ cm}^3 (0,05 \text{ mol dm}^{-3} / 100 \text{ cm}^3) = \\ = 27,44 \cdot 0,05 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{po } 1691 \text{ s} \quad c_A = (22,58 - 11,48) \text{ cm}^3 (0,05 \text{ mol dm}^{-3} / 100 \text{ cm}^3) = \\ = 11,1 \cdot 0,05 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$$

Po podstawieniu uzyskanych z doświadczenia danych do wyrażenia 2-37c otrzymamy:

$$k_2 = \frac{1}{t(c_{0, B} - c_{0, A})} \ln \frac{c_{0, A} c_B}{c_{0, B} c_A} = \frac{1}{t c_{\infty, B}} \ln \frac{(c_{0, B} - c_{\infty, B})}{c_{0, B}} \frac{c_B}{(c_B - c_{\infty, B})}$$

$$k_2 = \frac{1}{293 \text{ s } 5,74 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}} \ln \frac{36,17 \cdot 38,92}{47,65 \cdot 27,44} = 4,39 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$k_2 = \frac{1}{169 \text{ s } 5,74 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}} \ln \frac{36,17 \cdot 22,58}{47,65 \cdot 11,10} = 4,48 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Zestawienie równań kinetycznych dla prostych reakcji 0, I i II rzędu zamieszczone jest w tabeli 2.1.

Tab. 2.1 Różniczkowe i całkowe równania kinetyczne dla prostych reakcji 0, I i II rzędu.

rząd reakcji	[k]	Równania różniczkowe	Równania całkowe.	τ
$\alpha \beta$ 0 0	$\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \cdot \text{s}}$	$-\frac{1}{ v_i } \frac{dc_i}{dt} = k_0$	$c_0 - c = v_i k_0 t$	$\frac{c_0}{2 v_i k_0}$
$\alpha \beta$ 1 0	$\frac{1}{\text{s}}$	$-\frac{1}{ v_i } \frac{dc_i}{dt} = k_1 c_i$	$\ln \frac{c_0}{c} = v_i k_1 t$	$\frac{\ln 2}{ v_i k_1}$
$\alpha \beta$ 2 0	$\frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}}$	$-\frac{1}{ v_i } \frac{dc_i}{dt} = k_2 c_i^2$	$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = v_i k_2 t$	$\frac{1}{ak_2 c_0}$
$\alpha \beta$ 1 1	$\frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}}$	$-\frac{dc_i}{dt} = k_2 c_i c_j$	$k_2 t = \frac{1}{c_A^0 - c_B^0} \ln \frac{c_B^0 \cdot c_A}{c_A^0 \cdot c_B}$	$\frac{1}{k_2 (c_A^0 - c_B^0)} \times \ln(2 - \frac{c_B^0}{c_A^0})$

2.1.4. Wyznaczanie rzędu reakcji.

Rząd reakcji a także jej stała szybkości wyznaczone są z analizy danych doświadczalnych na podstawie różniczkowych jak i całkowych postaci równań kinetycznych.

2.1.4.1. Metoda podstawiania.

W prostej, choć mało precyzyjnej metodzie podstawiania, wykorzystuje się ogólną różniczkową postać równania kinetycznego:

$$r = -\frac{1}{|v_i|} \frac{dc_i}{dt} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left[-\frac{1}{|v_i|} \frac{(c_{2,i} - c_{1,i})}{(t_2 - t_1)} \right] = kc^n \quad 2-40$$

i przy założeniu kolejnych wartości rzędu reakcji ($n = 0, 1, 2$ itd.) bada się wartość ilorazu $-\frac{1}{|v_i|} \frac{dc_i}{c_i^n dt} = k$ podstawiając wiele par wartości $-dc_i / dt$ i c_i

otrzymanych na drodze doświadczalnej. Gdy n jest równe rzeczywistemu rzędowi reakcji wówczas dla stałej szybkości (k) otrzymuje się wartość stałą lub oscylującą wokół pewnej średniej wartości.

2.1.4.2. Metoda różniczkowa Van't Hoffa.

Kolejną możliwość określenia rzędu reakcji na podstawie równań kinetycznych w postaci różniczkowej zaproponował Van't Hoff. Metoda ta jest przydatna w warunkach jednakowego stężenia początkowego substratów względnie nadmiaru stężenia wszystkich substratów poza jednym kiedy to wyłącznie zmiany stężenia tego jednego substratu wywierają wpływ na szybkość reakcji (rozdz. 2.1.4.3).

Przewidziane zostały dwa warianty metody różniczkowej:

1) śledząc zmianę stężenia jednego z reagentów w kilku kolejnych momentach reakcji (t_1, t_2, t_3) wyznacza się chwilową szybkość reakcji (r_1, r_2, r_3) dla mieszaniny reakcyjnej o określonym stężeniu początkowym badanego substratu. Oczywiście ubytek stężenia substratu lub przyrost stężenia produktu musi być zawsze mierzony w tak krótkich okresach czasu, aby można było przyjąć równość pochodnej dc/dt lub ilorazu różnicowego $\Delta c/\Delta t$ względnie pochodnej dx/dt lub ilorazu różnicowego $\Delta x/\Delta t$. Ponadto zmiana stężenia substratu podczas pomiarów powinna być niewielka w stosunku do jego aktualnego stężenia. Po zapisaniu zdefiniowanych wzorem 1-11 zależności chwilowych szybkości reakcji (r_1 i r_2) od chwilowego stężenia substratu c_{t_1} i c_{t_2} w dwu momentach reakcji (t_1 i t_2):

$$r_{t_1} = k \cdot c_{t_1}^n \quad \text{oraz} \quad r_{t_2} = k \cdot c_{t_2}^n$$

i po obustronnym logarytmowaniu oraz odjęciu stronami powyższych równań otrzymujemy wyrażenie pozwalające na obliczenie rzędu reakcji:

$$n = \frac{\log r_1 - \log r_2}{\log c_1 - \log c_2} = \log \frac{r_1}{r_2} / \log \frac{c_1}{c_2} \quad 2-41$$

gdzie: $r_{t_1} = -\frac{1}{|v_i|} \frac{c_{t_1}'' - c_{t_1}'}{t_1'' - t_1'}$ i $r_{t_2} = -\frac{1}{|v_i|} \frac{c_{t_2}'' - c_{t_2}'}{t_2'' - t_2'}$

2) śledząc zmianę stężenia jednego z reagentów bezpośrednio po rozpoczęciu reakcji wyznacza się początkową szybkość reakcji (przy $t \approx 0$) dla mieszanin reakcyjnych o różnym stężeniu początkowym substratu. Ponieważ dla początkowych szybkości reakcji ($r_{0,1}$ i $r_{0,2}$) przy różnych początkowych stężeniach ($c_{0,1}$ i $c_{0,2}$) spełnione są następujące zależności:

$$r_{0,1} = k \cdot c_{0,1}^n \quad \text{oraz} \quad r_{0,2} = k \cdot c_{0,2}^n$$

po obustronnym logarytmowaniu równań i odjęciu stronami otrzymujemy wyrażenie pozwalające na obliczenie rzędu reakcji:

$$n = \frac{\log r_{0,1} - \log r_{0,2}}{\log c_{0,1} - \log c_{0,2}} = \log \frac{r_{0,1}}{r_{0,2}} / \log \frac{c_{0,1}}{c_{0,2}} \quad 2-42$$

gdzie $r_{0,1} = -\frac{1}{|v_i|} \frac{(c_1 - c_{0,1})}{t - t_0}$ i $r_{0,2} = -\frac{1}{|v_i|} \frac{(c_2 - c_{0,2})}{t - t_0}$

Trzeba zauważyć, że badanie szybkości reakcji w stadium początkowym pozwala m. innymi na eliminację ewentualnego wpływu reakcji odwrotnych.

Przykład 1: Obliczenie rzędu reakcji rozkładu pewnego związku (A) w stanie gazowym (w warunkach $p_0 = 12,6 \text{ kPa}$ i $T = 400 \text{ K}$), jeżeli po przereagowaniu 10% substratu (zostało 90%) szybkość reakcji wynosi $[r_{A1}] = 9,71 \text{ Pa s}^{-1}$ natomiast $[r_{A2}] = 7,67 \text{ Pa s}^{-1}$ gdy przereagowało 20% substratu (zostało 80%).

Rozwiązanie:

$$r_{(A1)} = k p_{(A1)}^n \qquad r_{(A2)} = k p_{(A2)}^n$$

Po obustronnym logarytmowaniu powyższych równań i odjęciu stronami otrzymujemy:

$$n = \frac{\log \frac{r_{(A1)}}{r_{(A2)}}}{\log \frac{p_{(A1)}}{p_{(A2)}}} = \frac{\log \left(\frac{9,71}{7,67} \right)}{\log \left(\frac{0,9 \cdot p_0}{0,8 \cdot p_0} \right)} \approx 1$$

($1 \text{ Tr} = 133,322 \text{ Nm}^{-2}$, $1 \text{ Pa} = 1 \text{ Nm}^{-2}$, $1 \text{ bar} = 1 \cdot 10^5 \text{ Nm}^{-2}$, $1 \text{ atm} = 1,0132 \cdot 10^5 \text{ Nm}^{-2}$)

Przykład 2: Obliczenie rzędu reakcji $3\text{HCNO} \rightarrow (\text{HCNO})_3$ przy $V = \text{const}$ podczas której badano spadek ciśnienia przy różnych wartościach ciśnienia początkowego (p_0):

$$1) p_{o1} = 188,8 \text{ mm Hg} \rightarrow 153 \text{ mmHg} \quad t = 20 \text{ h}$$

$$2) p_{o2} = 79,1 \text{ mm Hg} \rightarrow 76,8 \text{ mm Hg} \quad t = 20 \text{ h}$$

Rozwiązanie:

$$r_1 = - \frac{\Delta p_1}{\Delta t_1} = k p_{01}^n \qquad r_2 = - \frac{\Delta p_2}{\Delta t_2} = k p_{02}^n$$

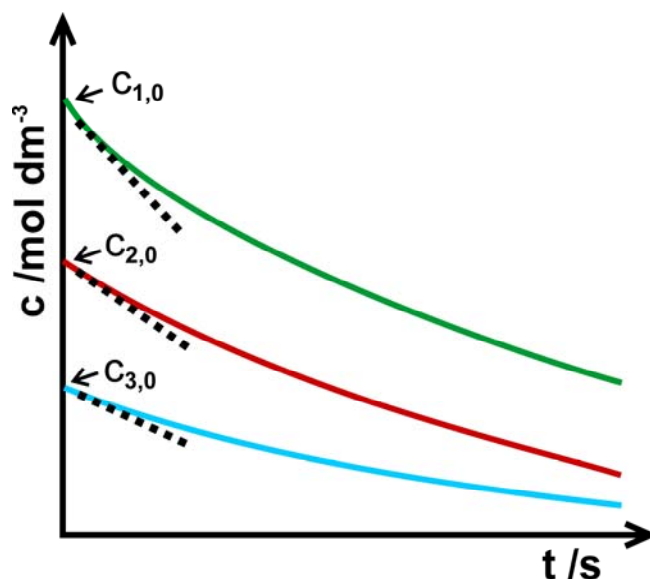
Po obustronnym logarytmowaniu równań i odjęciu stronami otrzymujemy:

$$n = \frac{\log(r_1 / r_2)}{\log(p_{01} / p_{02})} = \frac{\log \left\{ \left(\frac{35,8 \text{ mm}}{20 \text{ h}} \right) / \left(\frac{2,3 \text{ mm}}{20 \text{ h}} \right) \right\}}{\log(188,8 \text{ mm} / 79,1 \text{ mm})} \approx 3$$

2.1.4.3. Metoda izolacyjna Ostwalda – cząstkowe rzędy reakcji.

Jeżeli szybkość reakcji jest funkcją stężenia kilku reagentów, to cząstkowy rząd reakcji względem poszczególnych reagentów łatwo można wyznaczyć po połączeniu metody różniczkowej van't Hoffa (w obu wariantach) z metodą izolacyjną Ostwalda. Polega to na zastosowaniu nadmiaru wszystkich substratów oprócz jednego. Wtedy szybkość reakcji zmieniać się będzie wyłącznie przy zmianie stężenia tylko tego jednego substratu. Natomiast stężenie nadmiarowych substratów w trakcie reakcji praktycznie nie ulega zmianie i nie wywiera wpływu na szybkość reakcji.

Najczęściej przeprowadza się pomiary początkowej szybkości reakcji (r_0) w mieszaninie reakcyjnej o różnym początkowym stężeniu tego substratu, dla którego należy wyznaczyć cząstkowy rząd reakcji (rys.2.8).



Rys.2.8. Zmiana stężenia substratu A o różnym stężeniu początkowym ($c_{1,0}$, $c_{2,0}$, $c_{3,0}$) w czasie reakcji z nadmiarowym substratem B, przy $c_B = \text{const}$ [2]

Założmy, że w układzie zachodzi reakcja $\nu_A S_A + \nu_B S_B \rightarrow \nu_P P$ w warunkach znacznego nadmiaru substratu B w stosunku do stężenia początkowego substratu A: $c_{0(B)} \gg (c_{0(A)})$.

Chociaż więc rzeczywiste równanie kinetyczne ma postać (1-11):

$$r_0 = k \cdot c_{0(A)}^{\alpha_1} \cdot c_{0(B)}^{\alpha_2}$$

to ulega ono uproszczeniu do równania kinetycznego α_1 rzędu względem substratu A, z eksperymentalną (pozorną) stałą szybkości $k_{\text{exp}} = k \cdot c_{0(B)}^{\alpha_2}$:

$$r_0 = k_{\text{exp}} c_{0(A)}^{\alpha_1} \quad 2-43$$

Po obustronnym logarytmowaniu otrzymamy:

$$\log r_0 = \log k_{\text{exp}} + \alpha_1 \log c_{0(A)} \quad 2-43a$$

Dla początkowych szybkości reakcji ($r_{0,1}$ i $r_{0,2}$) przy różnych początkowych stężeniach ($c_{0(A1)}$ i $c_{0(A2)}$) powyższa zależność ma postać:

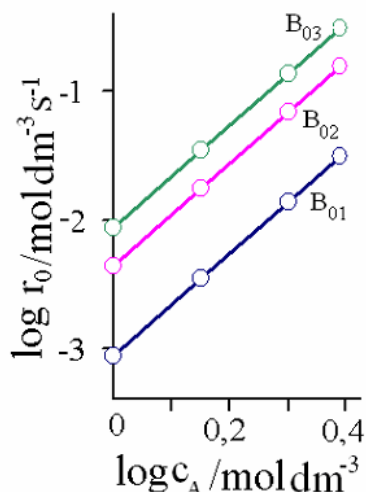
$$\log r_{0,1} = \log k_{\text{exp}} + \alpha_1 \log c_{0(A1)}$$

$$\log r_{0,2} = \log k_{\text{exp}} + \alpha_1 \log c_{0(A2)}$$

Stąd po odjęciu stronami wynika:

$$\alpha_1 = \log \frac{r_{01}}{r_{02}} / \log \frac{c_{0(A1)}}{c_{0(A2)}} \quad 2-43b$$

Wykres zależności logarytmu początkowej szybkości reakcji od logarytmu stężenia początkowego substratu A (dla danego nadmiarowego stężenia substratu B), powinien być linią prostą (rys.2.9) o współczynniku nachylenia α_1 równym rzędowości reakcji względem substratu A. Natomiast punkt przecięcia z osią rzędnych wyznacza stałą $k_{\text{exp}} = k \cdot c_{0(B)}^{\alpha_2}$.



Rys. 2.9. Zależność szybkości początkowej reakcji substratu A z substratem B (przy rosnącym nadmiarowym stężeniu $B_{01}, B_{02}, B_{03} = \text{const}$) od stężenia substratu A.

Łatwo można zauważyć, że wykres logarytmu k_{exp} w funkcji logarytmu stężenia początkowego $c_{0,B}$ (dla szeregu różnych stężeń) powinien być linią prostą o nachyleniu α_2 , której punkt przecięcia z osią rzędnych wyznacza rzeczywistą stałą szybkości k .

Stosując kolejno dla każdego substratu metodę izolacji w połączeniu z metodą van't Hoffa można wyznaczyć rzędowość reakcji w stosunku do poszczególnych substratów. Tym samym można uzyskać pełne równanie kinetyczne. Trzeba jednak pamiętać, że w ten sposób określony rząd reakcji odnosi się do początkowego stadium reakcji i nie musi być identyczny z rzędowością przy większych stopniach przemiany.

Przykład: Zastosowanie metody izolacyjnej do wyznaczenia cząstkowych rzędów reakcji czyli do określenia wpływu stężenia poszczególnych substratów na szybkość reakcji utleniania hydrazyny N_2H_4 przez nadtlenek wodoru w roztworze wodnym o stałej objętości ($\text{pH} \approx 10$) do azotu i wody, która katalizowana jest przez jony Cu(II) : $\text{N}_2\text{H}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}_2 = \text{N}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$. Reakcja przebiegała przy $p = 1,0332 \cdot 10^5 \text{ Nm}^{-2}$ i $T = 298 \text{ K}$.

Początkowa szybkość wymienionej reakcji $r_{0,v} = \frac{\Delta V_{\text{N}_2}}{\Delta t} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$ została określona przez pomiar objętości wydzielanego azotu (ΔV_{N_2}) w czasie pierwszej minuty ($\Delta t = 60\text{s}$), w warunkach różnych początkowych molowych stężeń reagentów w roztworze.

Szybkość reakcji wyrażono następnie przez liczbę moli azotu wydzielanego w jednostce czasu 1s: $r_{0,n} = \frac{\Delta n_{N_2}}{\Delta t}$ [mol s⁻¹]). Ponieważ zgodnie z równaniem stechiometrycznym liczba moli wydzielanego azotu jest równa liczbie moli hydrazyny ubywającej z roztworu o objętości $V_r = 0,3 \text{ dm}^3$ ($-\Delta n_{N_2H_4} = \Delta n_{N_2}$) szybkości początkowe reakcji wyrażono ponadto przez dokonujący się w jednostce czasu ubytek molowego stężenia N_2H_4 w roztworze:

$$r_{0,c} = \frac{-\Delta n_{N_2H_4}}{V_r \cdot \Delta t} = \frac{-\Delta c_{N_2H_4}}{\Delta t} [\text{mol dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}]$$

Wybrane wyniki zestawia tabela 2.2.

Tab.2.2. Kinetyczne dane doświadczalne dla reakcji $N_2H_4 + 2 H_2O_2 = N_2 + 4 H_2O$ w obecności jonów Cu(II)

$\frac{[N_2H_4]_0}{\text{mmol}} \cdot \frac{\text{dm}^3}{\text{dm}^3}$	$\frac{[H_2O_2]_0}{\text{mmol}} \cdot \frac{\text{dm}^3}{\text{dm}^3}$	$\frac{[Cu^{2+}]_0}{\mu\text{mol}} \cdot \frac{\text{dm}^3}{\text{dm}^3}$	$\frac{r_{0,v}}{\text{cm}^3(N_2)} \cdot \frac{\text{min}}{\text{min}}$	$\frac{r_{0,n}}{\text{mol}(N_2)} \cdot \frac{\text{s}}{\text{s}}$ $r_{0,v} : 60 : 22000$	$\frac{r_{0,c}}{\text{mol}(N_2H_4)} \cdot \frac{\text{dm}^3 \cdot \text{s}}{\text{dm}^3 \cdot \text{s}}$
16 *	65	1.23	7.3	$5,43 \cdot 10^{-6}$	$5,43 \cdot 10^{-6} / 0,3 = 1,81 \cdot 10^{-5}$
33 *	65 [#]	1.23	7.4	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6} / 0,3$
131*	65	1.23	7.4	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6} / 0,3$
33	131 [#]	1.23	15.0	$11 \cdot 10^{-6}$	$11,1 \cdot 10^{-6} / 0,3$
33	65	2.46	16.2	$12 \cdot 10^{-6}$	$12,0 \cdot 10^{-6} / 0,3$

Zauważamy dla przykładu, że jeżeli w czasie 1 minuty powstaje 7,3 cm³ N₂ czyli 3,26 10⁻⁴ moli N₂, to w czasie 1 s powstaje 0,12 cm³ N₂ czyli 5,43 · 10⁻⁶ moli N₂. Tak więc szybkość początkowa wyrażona przez objętość i liczbę moli azotu wydzielanego w jednostce czasu wynosi odpowiednio:

$$r_{0,v} = \frac{\Delta V_{N_2}}{\Delta t} = 7,3 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} = 0,12 [\text{cm}^3 / \text{s}]$$

$$i \ r_{0,n} = \frac{\Delta n_{N_2}}{\Delta t} = \frac{\Delta V_{N_2} [\text{cm}^3]}{22400 [\text{cm}^3] \cdot \Delta t [\text{s}]} = 5,43 \cdot 10^{-6} [\text{mol dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}]$$

Jednocześnie w czasie 1s z $V_r = 0,3 \text{ dm}^3$ roztworu ubywa $5,43 \cdot 10^{-6}$ moli N_2H_4 a więc maleje jej stężenie molowe w badanym roztworze.

Zatem szybkość początkowa reakcji wyrażona przez przypadający na jednostkę czasu ubytek stężenia molowego hydrazyny z roztworu wynosi:

$$r_{0,c} = -\frac{\Delta c_{N_2H_4}}{\Delta t} = \frac{-\Delta n_{N_2H_4}}{V \cdot \Delta t} = \frac{-5,43 \cdot 10^{-6} \text{ mol}}{0,3 \text{ dm}^3 \cdot 1 \text{ s}} = 1,81 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

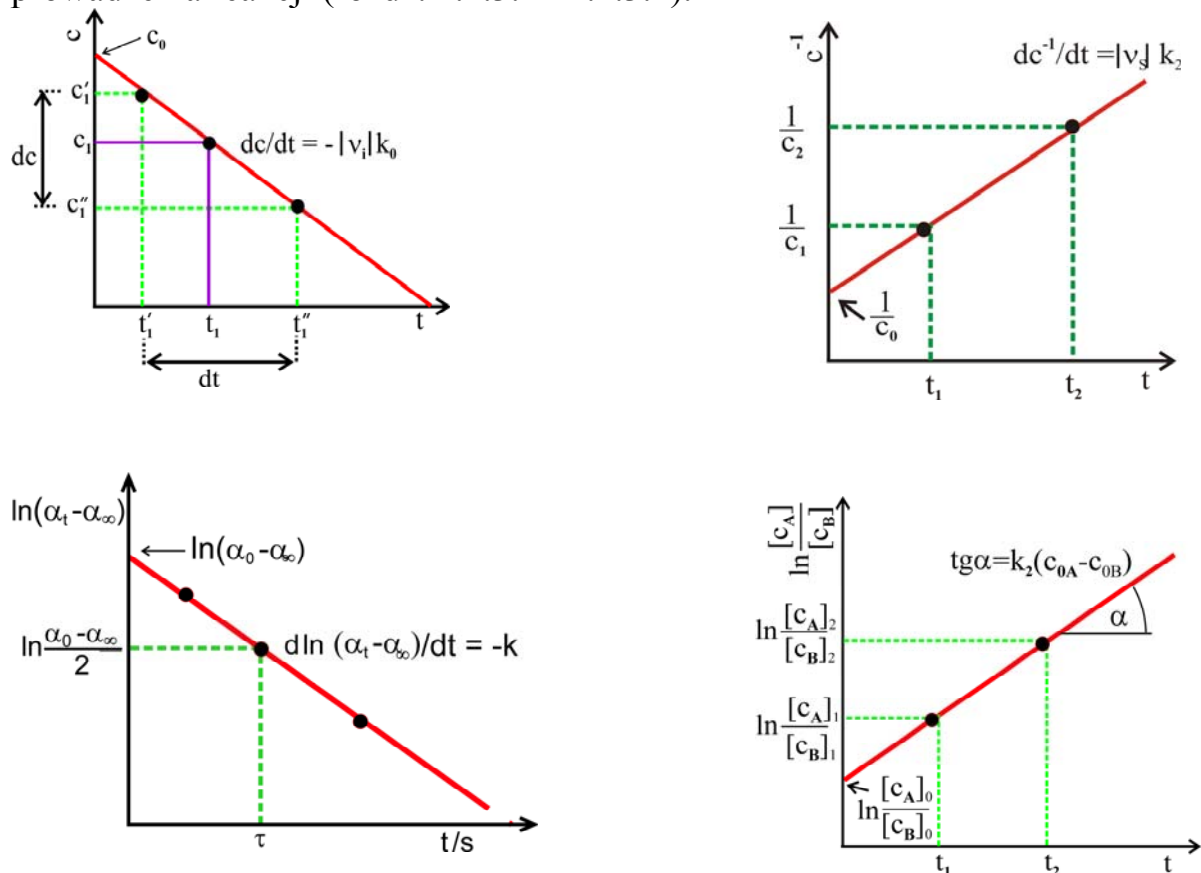
Na podstawie danych w tabeli łatwo można stwierdzić, że przy zastosowanych stężeniach reagentów rozważana reakcja przebiega jako zerowego rzędu ($x = 0$) względem hydrazyny (mimo zwiększania stężenia w eksperymentach 1, 2 i 3 szybkość reakcji nie ulega zmianie) i pierwszego rzędu ($y = 1$) względem wody utlenionej (w eksperymencie 3 i 4 dwukrotne zwiększenie stężenia wody utlenionej powoduje dwukrotne zwiększenie szybkości) oraz pierwszego rzędu ($z = 1$) względem katalizatora – jonów Cu^{2+} (w eksperymencie 2 i 5 dwukrotne zwiększenie stężenia jonów Cu^{2+} (powoduje około dwukrotne zwiększenie szybkości)

Wniosek: W warunkach doświadczenia równanie kinetyczne ma postać:

$$r = k \times [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{Cu}^{2+}] \text{ a całkowity rząd reakcji wynosi: } n = x + y + z = \\ = 0 + 1 + 1 = 2.$$

2.1.4.4. Analiza kinetycznych równań całkowych.

W celu wyznaczenia rzędowości reakcji można przeprowadzić analizę danych eksperymentalnych we współrzędnych odpowiednich równań kinetycznych w postaci całkowej (rys.2.10). Wiadomo że dla reakcji 0 rzędu chwilowe stężenia substratu i produktu są liniowo zależne od czasu (rozd. 2.1.1). Natomiast dla reakcji I rzędu zależność liniowa występuje we współrzędnych $\ln c$ od t lub \lg od t (rozd. 2.1.2). Z kolei dla reakcji II rzędu linię prostą otrzymuje się we współrzędnych odwrotności stężenia od t lub \ln z ilorazu chwilowego stężenia dwu substratów, zależnie od warunków prowadzenia reakcji (rozd. 2.1.3.1 i 2.1.3.2).



Rys.2.10. Zestawienie zależności kinetycznych dla reakcji 0,1 i 2 rzędu.

2.1.4.5. Metoda równoważnych ilości reagentów.

Jeżeli szybkość reakcji jest funkcją stężenia kilku reagentów, można uprościć analizę wyników doświadczalnych przez zastosowanie równoważnych stężeń substratów po odniesieniu do odpowiednich współczynników stechiometrycznych w równaniu reakcji. Np. dla reakcji $\nu_A A + \nu_B B = P$ równoważne stężenia substratów wynoszą:

$$\frac{1}{\nu_A} [A]_0 = \frac{1}{\nu_B} [B]_0 \quad \text{czyli} \quad [B]_0 = \frac{\nu_B}{\nu_A} [A]_0.$$

Równanie szybkości reakcji przybiera wtedy następującą postać:

$$r = k[A]^\alpha [B]^\beta = k \left(\frac{\nu_B}{\nu_A} \right)^\beta [A]^{\alpha+\beta} = k' [A]^n \quad 2-44$$

$$\text{lub } \log r = \log k' + n \log [A] \quad 2-44a$$

skąd łatwo jest wyznaczyć sumaryczną rzędowość reakcji (n).

2.1.4.6. Analiza czasu połowicznej przemiany τ (czasu przereagowania połowy początkowego stężenia substratu) przy różnych początkowych stężeniach substratu.

Po stwierdzeniu niezależności τ od początkowego stężenia substratu wiadomo, że mamy do czynienia z reakcją przebiegającą według równania kinetycznego pierwszego rzędu. Natomiast w przypadku reakcji innych rzędów korzysta się z ogólnej postaci zależności czasu połowicznego reakcji od początkowego stężenia substratu:

$$\tau = \frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1)k c_0^{n-1}} = \frac{\text{const}}{c_0^{n-1}} \quad 2-45$$

Mierząc czas połowicznej przemiany w danej reakcji przy dwu różnych stężeniach początkowych otrzymujemy:

$$\tau_1 = \frac{\text{const}}{c_{0,1}^{n-1}} \quad \tau_2 = \frac{\text{const}}{c_{0,2}^{n-1}} \quad 2-45a$$

Z obustronnego logarytmowania i odjęcia stronami wynika:

$$\log \frac{\tau_1}{\tau_2} = (n-1) \log \frac{c_{0,2}}{c_{0,1}}$$

Zatem rząd reakcji określa wyrażenie:

$$N = 1 + \left(\log \frac{\tau_1}{\tau_2} \right) / \left(\log \frac{c_{0,2}}{c_{0,1}} \right) \quad 2-45b$$

Przykład: W temp $518\text{C} = 791\text{ K}$ czas połowicznej przemiany pewnej gazowej substancji uczestniczącej w reakcji $A = P$ przy $p = 363\text{Tr}$ wynosi 410s i wzrasta do 880s przy $p = 169\text{ Tr}$.

Obliczenie rzędu reakcji:

$$\begin{aligned} p_{01} &= 363\text{ Tr} & \tau &= 410\text{ s} \\ p_{02} &= 169\text{ Tr} & \tau &= 880\text{ s} \end{aligned}$$

Ponieważ $\tau = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k} \cdot \frac{1}{[c]_0^{n-1}} = \text{const } [c]_0^{1-n}$ to:

$$\tau(p_{0,1}) = \text{const } p_{(0,1)}^{1-n}$$

$$\tau(p_{0,2}) = \text{const } p_{(0,2)}^{1-n}$$

Z obustronnego logarytmowania i odjęcia stronami wynika:

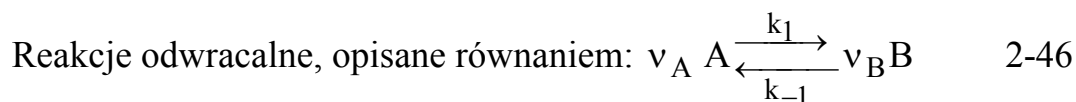
$$\log \frac{\tau(p_{0,1})}{\tau(p_{0,2})} = (1-n) \log \frac{p_{(0,1)}}{p_{(0,2)}} \quad 1-n = \frac{\log \frac{410}{880}}{\log \frac{363}{169}} \approx -1$$

Zatem $n = 2$

2.2. Równania kinetyczne reakcji złożonych.

W reakcjach przebiegających przez kilka etapów mogą występować elementarne reakcje odwracalne, równoległe i następcze. Poniżej przedstawione są równania kinetyczne wybranych typów reakcji, przy wprowadzeniu szeregu upraszczających założeń.

2.2.1. Reakcje odwracalne pierwszego rzędu.



to takie, w których przemianie substratu A w produkt B towarzyszy przemiana odwrotna. W reakcji odwrotnej substancja B pełni rolę substratu przekształcając się w substancję A, pełniącą rolę produktu. Po pewnym czasie ustala się stanu dynamicznej równowagi, kiedy to szybkość reakcji w obu kierunkach jest jednakowa.

W najprostszych reakcjach odwracalnych obie reakcje biegnące w przeciwnych kierunkach są pierwszego rzędu. Ma to miejsce na przykład w reakcjach izomeryzacji. Na podstawie prawa zachowania masy, w każdym momencie reakcji suma stężeń reagentów A i B pozostaje stała, równa sumie stężeń początkowych $[A_0]$ i $[B_0]$, chociaż poszczególne stężenia ulegają zmianie, osiągając wartości równowagowe $[A_{eq}]$ i $[B_{eq}]$ po wystarczająco długim czasie $t = \infty$:

$$[A] + [B] = [A_{eq}] + [B_{eq}] = [A_0] + [B_0] \quad 2-47$$

Jeżeli w mieszaninie reakcyjnej początkowo nie występuje składnik B, to chwilowe oraz równowagowe stężenie reagenta B jest równe różnicy między początkowym i odpowiednio chwilowym lub równowagowym stężeniem reagenta A:

$$[B] = [A_0] - [A] \quad 2-48a$$

$$[B_{eq}] = [A_0] - [A_{eq}] \quad 2-48b$$

Różniczkowe równania kinetyczne właściwe dla rozpatrywanego typu reakcji pokazują, że szybkość ubytku stężenia reagenta A a także przyrostu stężenia reagenta B są określone przez różnicę między szybkością reakcji prostej, biegnącej prawo ($k_1[A]$) i reakcji odwrotnej ($k_{-1}[B]$):

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B] \quad 2-49a$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B] \quad 2-49b$$

Po ustaleniu się stanu równowagi szybkości reakcji zachodzących w przeciwnych kierunkach są jednakowe, a więc:

$$k_1 [A_{eq}] = k_{-1} [B_{eq}] = k_{-1} ([A_0] - [A_{eq}]) \quad 2-50a$$

Zatem:

$$k_{-1} [A_0] = (k_1 + k_{-1}) [A_{eq}] \quad 2-50b$$

Wynika stąd, że równowagowe stężenie reagenta A jest określone zarówno przez stężenie początkowe jak i przez stałe szybkości reakcji w obu kierunkach:

$$[A_{eq}] = \frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}} [A_0] \quad 2-51$$

Przy uwzględnieniu założenia o braku substancji B w początkowym momencie reakcji $[B_{eq}] = [A_0] - [A_{eq}]$ otrzymamy:

$$[B_{eq}] = \frac{k_1}{k_1 + k_{-1}} [A_0] \quad 2-52$$

Po podzieleniu stronami równania 2-52 przez 2-51 zauważamy, że stała równowagi reakcji odwracalnej (K, wielkość termodynamiczna) jest równa stosunkowi stałych szybkości reakcji wprost i odwrotnej:

$$K = \frac{[B_{eq}]}{[A_{eq}]} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad 2-53$$

Jeżeli więc znamy wartość stałej równowagi i zmierzmy jedną ze stałych szybkości, to możemy obliczyć wartość drugiej stałej szybkości:

$$k_{-1} = k_1 \frac{[A_{eq}]}{[B_{eq}]} = k_1 \frac{[A_{eq}]}{[A_0] - [A_{eq}]} \quad 2-54$$

Dążąc do otrzymania zależności opisującej zmianę stężenia substancji oznaczonej symbolem A w czasie reakcji, po prawej stronie różniczkowego równania kinetycznego zapisanego dla tego reagenta (2-49a) należy zastąpić chwilowe stężenie reagenta B przez różnicę między początkowym i chwilowym stężeniem reagenta A: $[B] = [A_0] - [A]$ i odpowiednio pogrupować wyrażenia:

$$-\frac{d[A]}{dt} = (k_1 + k_{-1})[A] - k_{-1}[A_0] \quad 2-55a$$

Stąd po rozdzieleniu zmiennych

$$\frac{d[A]}{(k_1 + k_{-1})[A] - k_{-1}([A]_0)} = -dt \quad 2-55b$$

Z obustronnego całkowania równania 2-55b odpowiednio w granicach od $[A]_0$ przy $t = 0$ do $[A]$ po czasie t wynika:

$$\frac{1}{k_1 + k_{-1}} \ln \frac{(k_1 + k_{-1})[A] - k_{-1}[A_0]}{(k_1 + k_{-1})[A_0] - k_{-1}[A_0]} = -t \quad 2-56$$

(Przypomnienie: $\int_1^2 (ax - b)^{-1} dx = \frac{1}{a} \ln(ax - b) \Big|_1^2$)

Z kolei, z równania 2-56 po podstawieniu w miejsce $k_{-1}[A_0]$ prawej strony równania 2-50b (tj. $(k_1 + k_{-1}) [A]_{eq}$) otrzymujemy

$$\ln \frac{(k_1 + k_{-1})[A] - (k_1 + k_{-1})[A_{eq}]}{(k_1 + k_{-1})[A_0] - (k_1 + k_{-1})[A_{eq}]} = -(k_1 + k_{-1})t \quad 2-57$$

Ostatecznie więc, po uproszczeniu, **całkowite równanie kinetyczne dla odwracalnej reakcji pierwszego rzędu ma postać przypominającą równanie kinetyczne prostych reakcji pierwszego rzędu:**

$$\ln \frac{[A] - [A_{eq}]}{[A_0] - [A_{eq}]} = -(k_1 + k_{-1})t \quad 2-58$$

Z równania (2-58) po podstawieniu zamiast k_{-1} prawej strony wyrażenia 2-54

$(k_{-1} = k_1 \frac{[A_{eq}]}{[A_0] - [A_{eq}]})$ otrzymujemy:

$$\ln \frac{[A] - [A_{eq}]}{[A_0] - [A_{eq}]} = -\frac{[A_0]}{[A_0] - [A_{eq}]} k_1 t \quad 2-59$$

Jak widać znając $[A_{eq}]$ i $[A_0]$ można obliczyć k_1 , a następnie również k_{-1} .

Aby opisać i przedstawić graficznie zmianę stężenia reagentów podczas reakcji odwracalnej wykorzystujemy definicję \ln i przedstawiamy równanie 2-58 w postaci eksponencjalnej:

$$[A] - [A_{eq}] = ([A_0] - [A_{eq}]) e^{-(k_1 + k_{-1})t} \quad 2-60a$$

lub $[A] = [A_{eq}] + ([A_0] - [A_{eq}])e^{-(k_1 + k_{-1})t} \quad 2-60b$

Podstawienie do równania 2-60b prawej strony równania 2-51 zamiast $[A]_{eq}$

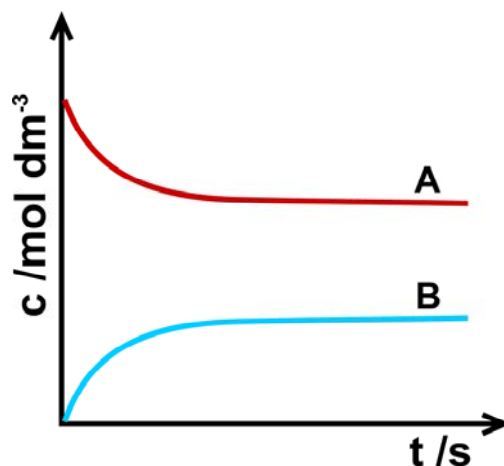
$$\begin{aligned} \text{daje: } [A] &= \frac{k_{-1}[A]_0}{k_1 + k_{-1}} + \left([A]_0 - \frac{k_{-1}[A]_0}{k_1 + k_{-1}} \right) e^{-(k_1+k_{-1})t} = \\ &= [A]_0 \left\{ \frac{k_{-1} + k_1 \exp^{-(k_1+k_{-1})t}}{k_1 + k_{-1}} \right\} \end{aligned} \quad 2-60c$$

Oznacza to, że możemy obliczyć chwilowe stężenie reagenta A znając jego stężenie początkowe i stałe szybkości reakcji prostej i odwrotnej. Tym samym łatwo jest określić również chwilowe stężenie reagenta B.

Ponieważ z założenia $[B] = [A_0] - [A]$, to przy uwzględnieniu wzorów 2-60b, 2-51 i 2-52 wpływ stałych szybkości reakcji prostej i odwrotnej oraz początkowego stężenia reagenta A na chwilowe stężenie reagenta B opisuje wyrażenie:

$$\begin{aligned} [B] &= ([A_0] - [A_{eq}]) - ([A_0] - [A_{eq}]) e^{-(k_1+k_{-1})t} = \\ &= ([A_0] - [A_{eq}]) [1 - e^{-(k_1+k_{-1})t}] = [A_0] \left\{ \frac{k_1}{k_1 + k_{-1}} [1 - e^{-(k_1+k_{-1})t}] \right\} = \\ &= [B_{eq}] [1 - e^{-(k_1+k_{-1})t}] \end{aligned} \quad 2-61$$

Charakter zmiany stężenia $[A]$ i $[B]$ w reakcji odwracalnej przy założeniu, że początkowo znajduje się w układzie wyłącznie substancja A ilustruje rys. 2-11.



Rys.2.11 Zmiana stężenia reagentów A i B podczas reakcji odwracalnej pierwszego rzędu przy $[B_0] = 0$ (według [1]).

2.2.2. Reakcje następcze.

2.2.2.1. Reakcje następcze ze stabilnymi produktami pośrednimi.

W niektórych reakcjach wieloetapowych tworzą się stabilne produkty pośrednie. Najprostszym przykładem są dwie następujące po sobie nieodwracalne reakcje pierwszego rzędu, w których substrat A ulega przemianom w produkt przejściowy B, a ten następnie ulega przemianom w produkt końcowy C.



Do takiego typu reakcji należy na przykład rozpad w szeregach promieniotwórczych np. $^{239}\text{U} \xrightarrow{\tau=23,5 \text{ min}} ^{239}\text{Np} \xrightarrow{\tau=2,35 \text{ dni}} ^{239}\text{Pu}$

Szybkość zmiany stężenia substratu, produktu przejściowego i produktu końcowego opisują równania różniczkowe:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1 [A] \quad 2-63$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 [A] - k_2 [B] \quad 2-64$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2 [B] \quad 2-65$$

Jeżeli przy $t = 0$ w układzie obecny jest wyłącznie substrat A, czyli $[A] = [A_0]$ i $[B] = 0$, $[C] = 0$ to na podstawie prawa zachowania masy w każdym momencie reakcji suma chwilowych stężeń wszystkich reagentów jest równa początkowemu stężeniu substratu A:

$$[A] + [B] + [C] = [A_0] \quad 2-66$$

Wtedy stężenie produktu (C) jest równe różnicy między początkowym stężeniem substratu i jego stężeniem chwilowym oraz chwilowym stężeniem produktu pośredniego:

$$[C] = [A_0] - [A] + [B] \quad 2-67$$

Po rozdzieleniu zmiennych i obustronnym całkowaniu równania 2-63 otrzymujemy:

$$[A] = [A_0] e^{-k_1 t} \quad 2-68$$

Pozwala to na zapisanie równania 2-64 w postaci:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 [A_0] e^{-k_1 t} + k_2 [B] \quad 2-69$$

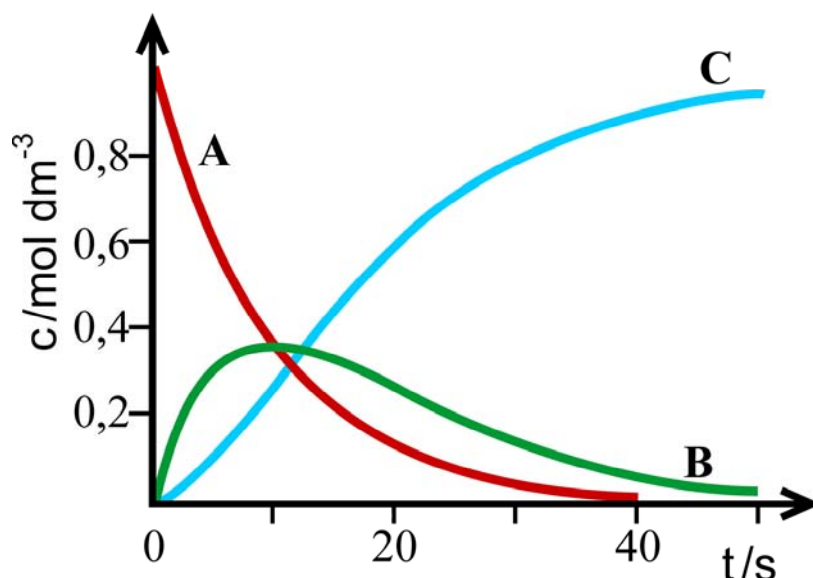
Stąd przy $[B]_0 = 0$ po całkowaniu otrzymujemy równanie określające zmianę stężenia substancji B w czasie reakcji:

$$[B] = \frac{k_1 [A_0]}{k_2 - k_1} \left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right) \quad 2-70$$

Wreszcie z równania 2-67 po podstawieniu prawej strony równania 2-68 i 2-70 wynika zależność stężenia produktu (substancji C) od czasu reakcji, przy uwzględnieniu stężenia początkowego substratu A i stałych szybkości reakcji:

$$\begin{aligned} [C] &= [A_0] \left(1 + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} \right) = \\ &= [A_0] \left(1 + \frac{1}{k_2 - k_1} (k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}) \right) \end{aligned} \quad 2-71$$

Przykładowe krzywe kinetyczne obrazujące zmianę stężenia A, B i C w zależności od czasu przebiegu reakcji następczych pierwszego rzędu przedstawia rysunek 2.12.



Rys. 2.12 Zmiana stężenia substratu A, produktu pośredniego B i produktu końcowego C podczas reakcji następczych I rzędu ze stabilnym produktem pośrednim, dla: $[A]_0 = 1 \text{ mol dm}^{-3}$; $[B]_0=0$, $[C]_0=0$, $k_1 = 0,0125 \text{ s}^{-1}$; $k_1/k_2 = 1,5$ (według [3]).

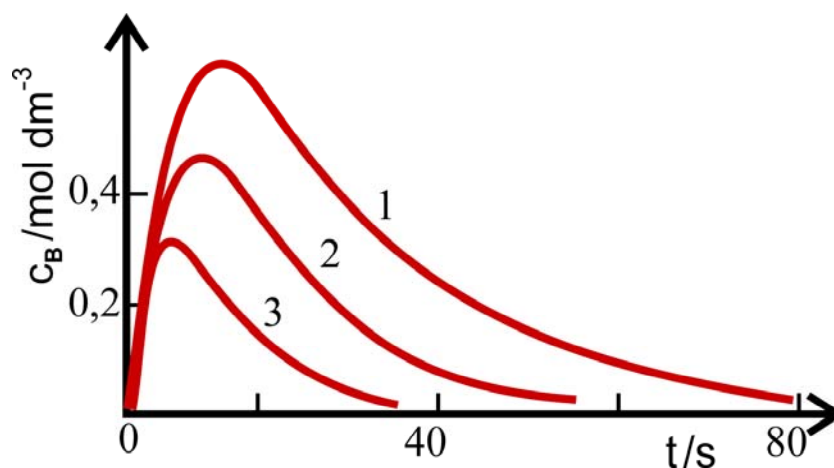
Jak widać, stężenie substratu A maleje monotonicznie w czasie reakcji, a stężenie produktu końcowego rośnie dochodząc do wartości $[A]_0$. Natomiast stężenie produktu pośredniego B najpierw rośnie do pewnej wartości maksymalnej, a następnie maleje. Początkowo szybkość zaniku produktu przejściowego B jest bowiem mniejsza od szybkości jego tworzenia z substratu A. Gdy jednak przybywa cząsteczek B wzrasta szybkość ich zaniku a jednocześnie wyczerpuje się substrat A, stąd po osiągnięciu maksimum stężenie B maleje. Warto zauważyć, że produkt C tworzy się najszybciej wtedy, kiedy stężenie B osiąga maksimum. Charakterystyczny dla reakcji następczych jest tzw. okres indukcji - w początkowym okresie reakcji szybkość tworzenia C jest niewielka gdyż znikome jest stężenie B.

Po zróżniczkowaniu równania 2-70 i przyrównaniu pochodnej do zera ($\frac{d[B]}{dt} = 0$) stwierdzamy, że maksymalne stężenie produktu przejściowego B i czas po jakim jego stężenie osiąga maksimum opisują wyrażenia:

$$[B]_{\max} = [A_0] \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{\left(\frac{k_2/k_1}{1-k_2/k_1} \right)} = [A_0] \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\left(\frac{k_2}{k_2-k_1} \right)} \quad 2-72$$

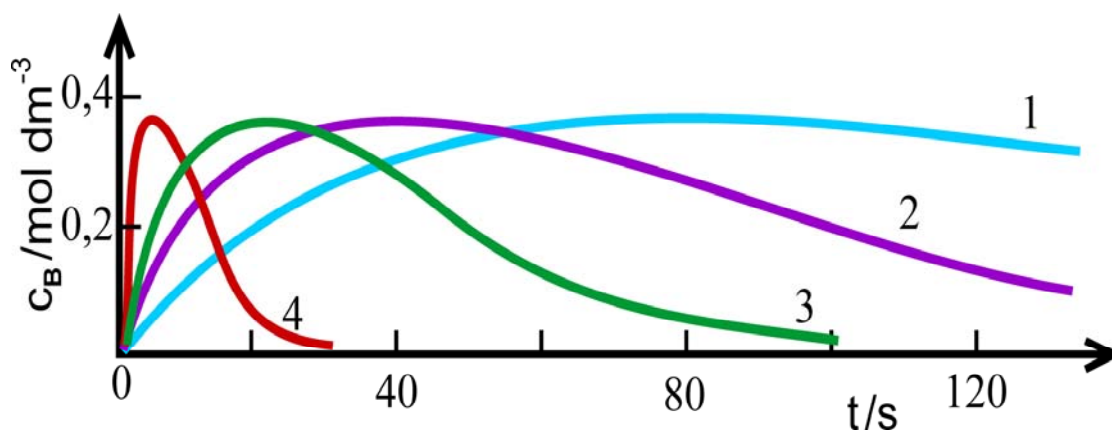
$$t_{\max} = \frac{1}{k_1 - k_2} \ln \frac{k_1}{k_2} \quad 2-73$$

Jak pokazuje rys. 2.13 i rys. 2.14 wydajność tworzenia produktu przejściowego B (maksimum stężenia $[B]$) jest tym większa im większa jest wartość ilorazu k_1/k_2 (maleje ze wzrostem k_2 przy danej wartości k_1), przy czym maksimum stężenia $[B]$ występuje tym wcześniej im większe jest k_1 a mniejsze k_1/k_2 .



Rys. 2.13. Wpływ ilorazu stałych szybkości k_1/k_2 na wartość maksymalnego stężenia produktu stabilnego pośredniego w reakcjach następczych I rzędu:

1) $k_1/k_2 = 2$; 2) $k_1/k_2 = 1,5$; 3) $k_1/k_2 = 0,5$; przy $k_1 = 1,66 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (według [3]).



Rys.2.14. Wpływ stałej szybkości k_1 na wartość czasu, po którym występuje maksimum stężenia stabilnego produktu pośredniego w następczych reakcjach I rzędu, przy $k_1/k_2 = 1,5$ i $k_1 = 1$ 0,0125 s^{-1} ; 2) 0,025 s^{-1} ; 3) 0,05 s^{-1} ; 4) 0,125 s^{-1} (według [3]).

Im bardziej stabilny jest produkt pośredni, tym łatwiejsze jest wyznaczenie stałych szybkości kolejnych etapów reakcji. Określając zmianę stężenia substratu [A] w czasie reakcji wyznacza się k_1 a na podstawie położenia lub wartości maksimum stężenia produktu przejściowego [B] wyznacza się stosunek k_1/k_2 i tym samym k_2 .

Znajomość kinetyki reakcji następczych pierwszego rzędu wykorzystamy np. dla określenia maksymalnej wydajności procesu przemysłowego, w którym z substancji A powstaje pożądaný produkt B, który następnie rozpada się do bezużytecznego produktu C.

2.2.2.2. Reakcje następcze z niestabilnymi produktami pośrednimi.

Jeżeli $k_2 \gg k_1$ (10 krotnie lub więcej), to produkt pośredni B tworzący się w sekwencji nieodwracalnych reakcji 2-62 natychmiast ulega przemianie do produktu końcowego C. Wtedy szybkość tworzenia się produktu C jest określona przez szybkość pierwszego, wolniejszego etapu i zarówno dla zanikania substratu jak i tworzenia produktu obowiązuje równanie kinetyczne odnoszące się do pierwszego etapu, który określa całkowitą szybkość reakcji. Przy założeniu jak wcześniej, że obie reakcje następcze zachodzą według kinetyki pierwszego rzędu oznacza to:

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = k_1[A]$$

Ponieważ $e^{-k_2t} \ll e^{-k_1t}$ oraz $(k_2 - k_1) \approx k_2$, to równanie 2-71 opisujące stężenie produktu końcowego wyprowadzone dla ogólnego przypadku reakcji

$$\text{następczych } ([C] = [A_0] \left(1 + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2t} - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1t} \right))$$

$$\text{redukuje się do postaci: } [C] = [A_0] (1 - e^{-k_1t}) \quad 2-74$$

Do takiego samego rezultatu dla reakcji następczych, w których stężenie niestabilnego produktu pośredniego jest o wiele mniejsze w porównaniu ze stężeniem substratów i produktów końcowych można dojść posługując się przybliżoną metodą, tak zwaną metodą stanu stacjonarnego, podaną przez Bodensteina. Metoda ta oparta jest na założeniu, że zużycie produktu pośredniego następuje z taką samą szybkością jak jego tworzenie i zatem szybkość zmian stężenia produktu pośredniego jest zanedbywanie mała. Upraszcza to znacznie analizę kinetyki szeregu reakcji.

Rozważając kinetykę reakcji następczej, w której $k_2 \gg k_1$ i zużycie produktu pośredniego następuje z taką samą szybkością jak jego tworzenie, można z dobrym przybliżeniem przyrównać do zera pochodną z chwilowego stężenia produktu pośredniego względem czasu reakcji (za wyjątkiem okresu indukcyjnego):

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] = 0 \quad 2-75$$

$$\text{Stąd stężenie produktu pośredniego opisuje wyrażenie: } [B] = \frac{k_1}{k_2} [A]$$

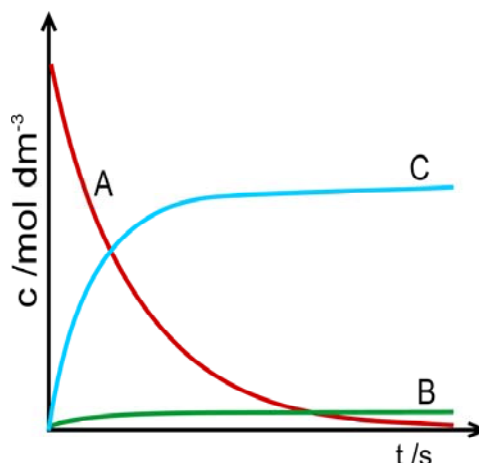
i szybkość tworzenia produktu końcowego wynosi:

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] = k_2[A] \frac{k_1}{k_2} [A] = k_1[A] \quad 2-76$$

Na podstawie równania 2-15 wiadomo, że w reakcji pierwszego rzędu następuje eksponencjalny zanik substratu w czasie, tym szybciej im większa jest wartość stałej szybkości reakcji ($[A] = [A_0] \exp(-k_1t)$), a więc w rezultacie

$$\frac{d[C]}{dt} = [A_0] \exp(-k_1t) \quad 2-77$$

Przykładowe krzywe kinetyczne dla reakcji następczych o niestabilnych produktach pośrednich przedstawione są na rys. 2.15.



Rys. 2.15 Zmiana stężenia substratu A, produktu pośredniego B i produktu końcowego C w czasie przebiegu reakcji następczych I rzędu z niestabilnym produktem pośrednim.

2.2.2.3. Reakcje następcze z wolnym etapem odwracalnym poprzedzającym etap nieodwracalny.

W niektórych reakcjach następczych po wolnym odwracalnym etapie, w którym produkt przejściowy B osiąga równowagę z substratem A, następuje szybka, nieodwracalna przemiana B w C



k_1 i k_{-1} są stałymi szybkości reakcji biegnącej wprost i odwrotnej w stanie równowagi, k_2 jest stałą szybkości etapu końcowego.

W takich warunkach reagent B jest niestabilny i o bardzo małym stężeniu. Zatem można ponownie zastosować przybliżenie stanu stacjonarnego. Wtedy

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B] - k_2[B] = 0 \quad 2-78$$

i stąd
$$[B] = \frac{k_1[A]}{k_{-1} + k_2} \quad 2-79$$

Zatem wyrażenie na szybkość tworzenia produktu końcowego C ma postać:

$$\frac{d[C]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [A] = \frac{k_1}{1 + \frac{k_{-1}}{k_2}} [A] = k_{\text{exp}} [A] \quad 2-80$$

O wartości wyznaczonej eksperymentalnie pozornej stałej szybkości decydują stałe szybkości wszystkich etapów:

$$k_{\text{exp}} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \quad 2-81$$

W szczególnym przypadku reakcja rozpadu produktu przejściowego (B) z powrotem do substratów może zachodzić szybciej niż reakcja w kierunku tworzenia produktów końcowych (C) tj $k_{-1} \gg k_2$. Wtedy w pierwszym etapie, ustala się równowaga, produkt przejściowy znajduje się w równowadze z substratami. W rezultacie wyrażenie 2-81 przyjmuje postać:

$$k_{\text{exp}} = \frac{k_1}{k_{-1}} k_2 = K_1 k_2 \quad 2-82$$

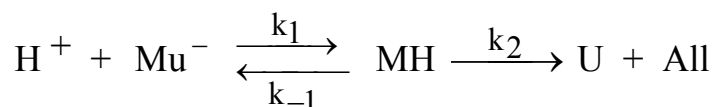
gdzie

$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[B_{\text{eq}}]}{[A_{\text{eq}}]}$$

Oznacza to, że zmierzona stała szybkości jest równa iloczynowi stałej równowagi pierwszego etapu i stałej szybkości drugiego etapu. Szybkość powstawania produktu końcowego (C) określa wtedy wyrażenie:

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2 K [A] \quad 2-83$$

Przykład: Według mechanizmu "reakcji następczych" z pierwszym etapem odwracalnym, po którym ma miejsce etap nieodwracalny zachodzi w kwaśnych roztworach wodnych przemiana anionu mureksydowego (Mu^-) do kwasu purpurowego (MH) i dalej do uranilu (U) i alloksanu (All) (W. Knoche, N. Rees J. Chem.Education 61(1984)724):



Szybkość tworzenia produktów podaje równanie:

$$d[U]/dt = d[\text{All}]/dt = k_2 [\text{MH}]$$

Ponieważ $k_{-1} \gg k_1$ i $k_2 \gg k_1$ a także $[\text{H}^+] \gg [\text{MH}]$ i $[\text{Mu}^-] \gg [\text{MH}]$ to kwas purpurowy występuje w układzie w tak małym stężeniu, że można zastosować metodę stanu stacjonarnego Bodensteina:

$$\frac{d[\text{MH}]}{dt} = k_1 [\text{H}^+] [\text{Mu}^-] - k_{-1} [\text{MH}] - k_2 [\text{MH}] = 0$$

Stąd $[\text{MH}] = k_1 [\text{H}^+] [\text{Mu}^-] / (k_{-1} + k_2) = K [\text{H}^+] [\text{Mu}^-]$

gdzie $K = k_1 / k_{-1}$.

Wobec nadmiarowego stężenia jonów H^+ , do opisu ubytku stężenia anionu mureksydowego w czasie reakcji można zastosować równanie kinetyczne właściwe dla reakcji pierwszego rzędu

$$- (d[\text{Mu}^-])/dt = k_2 K [\text{H}^+] [\text{Mu}^-] = k_{\text{exp}} [\text{Mu}^-]$$

gdzie $k_{\text{exp}} = k_2 K [\text{H}^+]$ to doświadczalnie wyznaczana stała szybkości.

Po całkowaniu ostatniego równania w granicach od $[\text{Mu}^-]_{t=0}$ dla $t=0$ do $[\text{Mu}^-]_t$ po czasie t otrzymujemy:

$$[\text{Mu}^-]_t = [\text{Mu}^-]_{t=0} \exp(-k_{\text{exp}} t)$$

Zgodnie więc z oczekiwaniem, stężenie anionu mureksydowego maleje eksponencjalnie w czasie reakcji i z obustronnego logarytmowania wynika:

$$\ln([\text{Mu}^-]_t / [\text{Mu}^-]_{t=0}) = \exp(-k_{\text{exp}} t) = -k_2 K [\text{H}^+] t \quad *$$

Ubytek stężenia anionu mureksydowego $[\text{Mu}^-]$ można śledzić rejestrując zmiany absorpcji roztworu [5]. Maksimum absorpcji mureksydu występuje przy $\lambda_{\text{maks}} = 523 \text{ nm}$. Wartość absorpcji związanej z obecnością anionu mureksydowego A_t , mierzonej po $t=0$ i po pewnym czasie (t) odzwierciedlają wyrażenia:

$$(A_{\text{Mu}^-})_{t=0} = A_{t=0}^{(\text{exp})} - A_{\infty}$$

$$(A_{\text{Mu}^-})_t = A_t^{(\text{exp})} - A_{\infty}$$

gdzie A_{∞} to absorpcja pochodząca od rozpuszczalnika i produktów po zakończeniu reakcji. Po podstawieniu prawej strony tych wyrażeń do całkowitego równania kinetycznego w postaci logarytmicznej (z *), otrzymujemy równanie prostej:

$$\ln(A_t - A_{\infty}) = \ln(A_{t=0} - A_{\infty}) - k_{\text{exp}} t$$

której współczynnik kierunkowy określa wartość doświadczalnej stałej szybkości reakcji, k_{exp} .

2.2.3. Reakcje równoległe pierwszego rzędu.

Niekiedy ten sam substrat A uczestniczy w dwu lub większej liczbie równoległe biegnących przemian, w których tworzą się różne produkty, przy czym na stałe szybkości poszczególnych reakcji nie wpływa obecność innych reakcji. Jeżeli równoległe reakcje przemiany substratu A w produkt B i C przebiegają zgodnie z kinetyką I rzędu



to wtedy szybkość ubytku substratu i tworzenia produktów końcowych opisują równania:

$$\frac{d[A]}{dt} = -(k_1 + k_2)[A] \quad 2-85a$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] \quad 2-85b$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[A] \quad 2-85c$$

Przy założeniu $[A]_0 = 0$, $[B]_0 = 0$ i $[C]_0 = 0$ przy $t = 0$, po rozdzieleniu zmiennych i obustronnym całkowaniu pierwszego równania stwierdzamy, że całkowita zmiana stężenia substratu jest określona przez sumę jego zmian w równoległe zachodzących reakcjach. Stężenie substratu maleje w sposób eksponencjalny w czasie reakcji, zależnie od sumy stałych szybkości obu reakcji:

$$[A] = [A]_0 e^{-(k_1+k_2)t} \quad 2-86a$$

Po podstawieniu tego wyrażenia (2-86a) do obu pozostałych równań (2-85b i 2-85c) otrzymujemy:

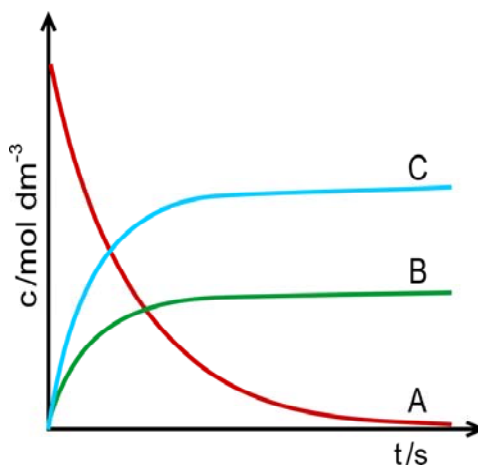
$$[B] = \frac{k_1[A]_0}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1+k_2)t}] \quad 2-86b$$

$$[C] = \frac{k_2[A]_0}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1+k_2)t}] \quad 2-86c$$

Łatwo można wykazać, że stosunek stężenia produktów B i C w każdym momencie reakcji jest określony przez stosunek stałych szybkości:

$$[B]: [C] = k_1 : k_2 \quad 2-87$$

Przebieg typowych krzywych kinetycznych dla reakcji równoległych przedstawia rys. 2.16.



Rys.2.16. Zmiana stężenia substratu A i stężenia produktów B i C w czasie przebiegu reakcji równoległych (według [1])

3. Warunki energetyczne reakcji chemicznych, wpływ temperatury na stałą szybkości reakcji.

3.1. Równanie Arrheniusa dla reakcji elementarnych.

Od dawna było wiadomo, że wzrost temperatury o 10° powoduje 2-3-krotne zwiększenie szybkości reakcji. Dopiero jednak Arrhenius przedstawił równanie empiryczne opisujące zależność stałej szybkości reakcji od temperatury:

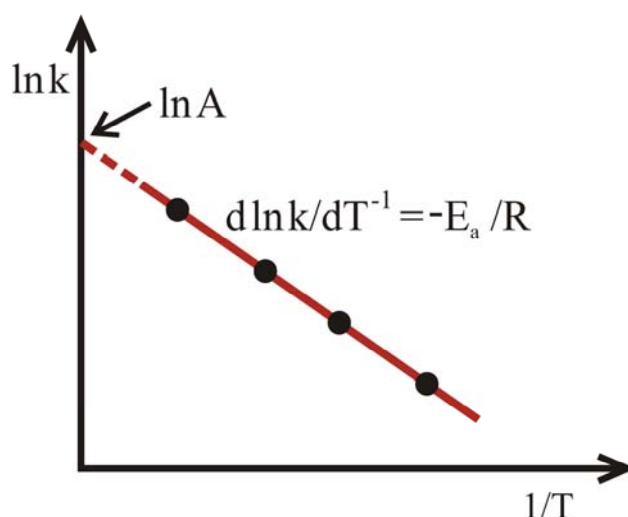
$$k(T) = A \exp(-E_a/RT) \quad 3-1$$

W równaniu 3-1 symbol R oznacza stałą gazową, E_a jest energią aktywacji, A to tzw. współczynnik częstości wynikający stąd, że dla zajścia reakcji cząsteczki substratów muszą znajdować się w korzystnej orientacji względem siebie. **Równanie Arrheniusa pokazuje, że stała szybkości k danej reakcji rośnie eksponencjalnie wraz ze wzrostem temperatury (T) układu reakcyjnego i jest tym większa im mniejsza jest wartość energii aktywacji (E_a), czyli energii jaką muszą osiągnąć cząsteczki substratu aby mogły ulec przekształceniu w produkty.** Dla większości zbadanych reakcji energia aktywacji wynosi od około 40 kJ/mol do 300 kJ/mol.

Po logarytmowaniu równanie Arrheniusa przyjmuje najczęściej stosowaną postać:

$$\ln k(T) = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \text{lub} \quad \lg k(T) = \lg A - \frac{E_a}{2,303RT} \quad 3-2$$

Zauważamy, że wykres logarytmu naturalnego ze stałej szybkości $\ln k(T)$ od odwrotności temperatury bezwzględnej $1/T$ jest linią prostą o współczynniku kierunkowym $-E_a/R$ i rzędnej początkowej $\ln A$, gdzie A ma wymiar stałej szybkości k .



Rys 3.1. Zależność logarytmu naturalnego ze stałej szybkości reakcji od odwrotności temperatury, według równania Arrheniusa.

Także wykres logarytmu dziesiętnego ze stałej szybkości $\lg k(T)$ od odwrotności temperatury bezwzględnej $1/T$ jest linią prostą, o współczynniku nachylenia $-E_a/2,303R$ i rzędnej początkowej $\lg A$.

Na podstawie danych doświadczalnych (pomiarów stałych szybkości w różnych temperaturach) można obliczyć energię aktywacji przy zastosowaniu metody regresji liniowej. Ponadto jeżeli znana jest wartość stałej szybkości reakcji k_{T_1} i k_{T_2} w dwóch temperaturach T_1 i T_2 , to można też zastosować kombinację algebraiczną równania Arrheniusa (3-2) zapisanego dla takich warunków:

$$\ln k_{T_2} = \ln A - \frac{E_a}{RT_2} \qquad \ln k_{T_1} = \ln A - \frac{E_a}{RT_1}$$

Z odjęcia stronami wynika:

$$\ln k_{T_2} - \ln k_{T_1} = -\frac{E_a}{RT_2} + \frac{E_a}{RT_1}$$

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right) \quad 3-3$$

Stąd:

$$E_a = R \left(\frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \right) \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} \quad 3-4$$

Jeżeli np. znana jest E_a i k_2 w temperaturze T_2 , to można obliczyć stałą szybkości k_1 w wybranej temperaturze T_1 :

$$\ln k_{T_1} = \ln k_{T_2} + \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad 3-5$$

Równanie Arrheniusa jest na ogół spełnione w zakresie błędu eksperymentalnego. Wiadomo jednak, że czynnik przedwykładniczy A może zależeć temperatury i natury układu reakcyjnego. Fakt ten uwzględniono w teorii stanu przejściowego.

3.2. Wpływ bariery energetycznej w reakcji chemicznej i temperatury na stałą szybkości reakcji elementarnych w ujęciu teorii stanu przejściowego - równanie Eyringa-Evansa-Polanyiego.

W teorii stanu przejściowego (kompleksu aktywnego) nazywanej też teorią absolutnych szybkości reakcji do interpretacji zależności szybkości reakcji od warunków energetycznych układu i temperatury wykorzystane zostały metody mechaniki kwantowej i termodynamiki statystycznej. Według tej teorii przekształcenie konfiguracji substratów o określonym stanie energetycznym do konfiguracji produktów w innym stanie energetycznym następuje w sposób ciągły i jak pokazuje rys. 3.2. jedna spośród kolejnych konfiguracji pośrednich charakteryzuje się maksimum entalpii swobodnej. Konfigurację tę określa się mianem stanu przejściowego lub kompleksu aktywnego, przy czym zakłada się istnienie stanu równowagi między danym kompleksem aktywnym $[AB]^\ddagger$ a cząsteczkami substratu i rozpad tego kompleksu do produktów z częstością określoną przez energię wzbudzonych drgań oscylacyjnych. Dla reakcji dwucząsteczkowej, w której cząsteczki substratów A i B reagują ze sobą dając produkt P, mechanizm taki odzwierciedla równanie:

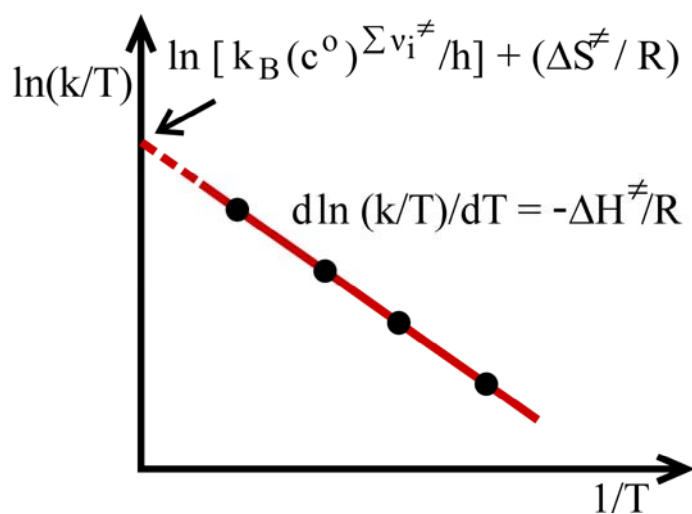


Natomiast entropia układu może rosnąć albo maleć przy przejściu od substratów do kompleksu aktywnego (często maleje, $\Delta S^\ddagger < 0$, co jest związane z mniejszą liczbą stopni swobody kompleksu np. $[AB]^\ddagger$ w stosunku do liczby stopni swobody nie związanych substratów). Wartość ΔS^\ddagger zgodnie z równaniem Gibbsa-Helmholza określa różnicę między $\Delta_r G^\ddagger$ i $\Delta_r H^\ddagger$, przy czym zmianę entalpii układu na drodze reakcji obrazuje analogiczna krzywa do przedstawionej na rys. 3.2. Jeżeli entalpia produktów jest mniejsza niż substratów, to entalpia reakcji $\Delta_r H$ jest wielkością ujemną i mamy do czynienia z reakcją egzoenergetyczną. W odwrotnym przypadku reakcja jest endoenergetyczna.

Po podzieleniu obu stron równania Eyringa (3-7) przez T i po logarytmowaniu, przy założeniu $\kappa = 1$, równanie to przyjmuje postać:

$$\ln \frac{k(T)}{T} = \ln \frac{k_B(c^\circ)^{\sum v_i^\ddagger}}{h} - \frac{\Delta G^\ddagger}{R} \frac{1}{T} = \ln \frac{k_B(c^\circ)^{\sum v_i^\ddagger}}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{R} \frac{1}{T} \quad 3-8$$

Wynika stąd, że wykres zależności $\ln(k/T)$ od odwrotności temperatury jest linią prostą o współczynniku kierunkowym $-\Delta H^\ddagger/R$ i o rzędnej początkowej: $\ln [k_B(c^\circ)^{\sum v_i^\ddagger}/h] + \Delta S^\ddagger/R$ (rys.3.3).



Rys.3.3. Zależność \ln ze stosunku stałej szybkości reakcji do temperatury układu od odwrotności temperatury, według równania Eyringa.

Dla dowolnych dwu różnych reakcji oznaczonych jako (1) i (2) przebiegających w tej samej temperaturze ($T = \text{const}$) ale charakteryzujących się różną wartością entalpii swobodnych aktywacji (odpowiednio ΔG_1^\ddagger i ΔG_2^\ddagger) równanie Eyringa (3-8) można zapisać jako:

$$\ln \frac{k_2}{T} = \ln A - \frac{\Delta G_2^\ddagger}{RT} \quad \text{i} \quad \ln \frac{k_1}{T} = \ln A - \frac{\Delta G_1^\ddagger}{RT} \quad 3-9$$

Po odjęciu stronami stwierdzamy, że różnica entalpii swobodnych aktywacji rozpatrywanych reakcji określa wartość ilorazu stałych szybkości:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = - \frac{(\Delta G_2^\ddagger - \Delta G_1^\ddagger)}{RT} = \frac{-\Delta\Delta G^\ddagger}{RT} \quad 3-9a$$

$$i \quad \log \frac{k_2}{k_1} = \frac{-\Delta\Delta G^\ddagger}{2,303RT} \quad 3-9b$$

gdzie: $2,303RT = 5,7 \text{ kJ/mol}$ przy $T = 298 \text{ K}$.

Zatem wtedy, kiedy swobodna entalpia aktywacji pewnej reakcji (2) przy $T = 298\text{K}$ jest mniejsza o $5,7 \text{ kJ/mol}$ od entalpii swobodnej reakcji (1):

$$\Delta\Delta G^\ddagger = \Delta G_2^\ddagger - \Delta G_1^\ddagger = -5,7 \text{ kJ/mol}$$

to szybkość reakcji (2) jest 10-krotnie większa niż reakcji (1)

$$\text{ponieważ } \log \frac{k_2}{k_1} = \frac{-\Delta\Delta G^\ddagger}{5,7} = \frac{-(-5,7)}{5,7} = 1 \quad \text{i stąd } \frac{k_2}{k_1} = 10$$

Z kolei obniżenie entalpii swobodnej aktywacji o 57 kJ/mol spowoduje zwiększenie szybkości reakcji rzędu 10^{10} razy.

Metodą algebraiczną można oszacować entalpię aktywacji ΔH^\ddagger i entropię aktywacji ΔS^\ddagger w wąskim przedziale temperatur T_1 i T_2 jeśli znana jest wartość stałej szybkości reakcji k_{T_1} i k_{T_2} w tych temperaturach.

Jeżeli zastąpimy pierwsze dwa człony po prawej stronie równania 3-8 literą A'

$$\ln \frac{k_{T_1}}{T_1} = A' - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT_1} \quad \ln \frac{k_{T_2}}{T_2} = A' - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT_2}$$

to po odjęciu stronami otrzymujemy:

$$\ln \frac{k_{T_1} T_2}{k_{T_2} T_1} = \frac{\Delta H^\ddagger}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{\Delta H^\ddagger}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right) \quad 3-10$$

Jak widać, entalpię aktywacji można określić posługując się wyrażeniem:

$$\Delta H^\ddagger = (R \cdot \ln \frac{k_{T_1} T_2}{k_{T_2} T_1}) / \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad [\text{J mol}^{-1}] \quad 3-10a$$

Przy znanej wartości ΔH^\ddagger łatwo można określić wartość stałej szybkości w pewnej temperaturze np. T_1 jeżeli znana jest wartość stałej szybkości w innej temperaturze, np. T_2

$$\ln k_{T_1} = \frac{\Delta H^\ddagger}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) - \ln \frac{T_2}{k_{T_2} T_1} \quad 3-11$$

Ponadto można obliczyć entropię aktywacji:

$$\Delta S^\ddagger = R \left(\ln \frac{k_{T_1}}{T_1} - \ln \frac{k_B (c^\circ)^{\sum v_i^\ddagger}}{h} \right) + \frac{\Delta H^\ddagger}{T_1} \quad [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}] \quad 3-12$$

Jeżeli entalpia aktywacji ΔH^\ddagger i energia aktywacji E_a występujące w równaniach Eyringa i Arrheniusa nie ulegają zmianie w rozważanym zakresie temperatur, to między tymi wielkościami istnieje prosty choć przybliżony związek:

$$\Delta H^\ddagger = E_a - (1 - \sum v_i^\ddagger) RT \quad \text{i} \quad E_a = \Delta H^\ddagger + (1 - \sum v_i^\ddagger) RT \quad 3-13$$

- Dla reakcji jednocząsteczkowej $\sum v_i^\ddagger = 0$. Zatem:

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT \quad \text{i} \quad E_a = \Delta H^\ddagger + RT \quad 3-14$$

Oznacza to że przybliżoną wartość ΔH^\ddagger otrzymamy z E_a po odjęciu iloczynu RT i odwrotnie, E_a otrzymamy z ΔH^\ddagger po dodaniu RT ($RT = 2477 \text{ J mol}^{-1} = 2,48 \text{ kJ mol}^{-1}$ przy $T=298\text{K}$).

- Z kolei dla reakcji dwucząsteczkowej $\sum v_i^\ddagger = -1$ i zatem

$$\Delta H^\ddagger = E_a - 2 RT \quad \text{i} \quad E_a = \Delta H^\ddagger + 2RT \quad 3-15$$

Z podstawienia prawej strony równania 3-13 [$\Delta H^\ddagger = E_a - (1 - \sum v_i^\ddagger) RT$] do równania Eyringa (3-8) wynika:

$$\ln k(T) = \ln \frac{k_B T}{h} (c^\circ)^{\sum v_i^\ddagger} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{[E_a - (1 - \sum v_i^\ddagger) RT]}{RT}$$

Po uproszczeniu otrzymujemy ostatecznie:

$$\ln k(T) = (1 - \sum v_i^\ddagger) + \ln \frac{k_B T}{h} (c^\circ)^{\sum v_i^\ddagger} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{E_a}{RT} \quad 3-16$$

Porównanie ostatniej postaci równania Eyringa (3-16) z równaniem Arrheniusa w postaci 3-2 [$\ln k(T) = \ln A - \frac{E_a}{RT}$] prowadzi do określenia związku między współczynnikiem częstości w równaniu Arrheniusa a entropią aktywacji:

$$\ln A = (1 - \sum v_i^\ddagger) + \ln \frac{k_B T}{h} (c^\circ)^{\sum v_i^\ddagger} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad 3-17$$

Dla reakcji jednocząsteczkowych $(1 - \sum v_i^\ddagger) = 1$ a ponieważ $\ln e = 1$, a więc

$$A = \frac{e \cdot k_B T}{h} e^{\Delta S^\ddagger / R} \quad 3-18$$

Z kolei dla reakcji dwucząsteczkowych:

$$A = \frac{2e \cdot k_B T}{h [c^\circ]} e^{\Delta S^\ddagger / R} \quad 3-19$$

Przykład: Przy $T_1 = 673\text{K}$ i $T_2 = 773\text{K}$ stałe szybkości zmierzone dla reakcji drugiego rzędu: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{J}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HJ}(\text{g})$ wynoszą odpowiednio:

$$k_{T_1} = 0,0234 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad \text{i} \quad k_{T_2} = 0,750 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Z podstawienia danych do wyrażenia 3-10a, otrzymanego z przekształcenia równania Eyringa, wynika:

$$\Delta H^\ddagger = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \left(\frac{673 \text{ K} \cdot 773 \text{ K}}{773 \text{ K} - 673 \text{ K}} \right) \ln \frac{0,75 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot 673 \text{ K}}{0,0234 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot 773 \text{ K}} = 143,9 \text{ kJ/mol}$$

Dla porównania, po podstawieniu tych samych danych do równania Arrheniusa, z wyrażenia 3-4 (E_a) otrzymujemy energię aktywacji o wartości większej o około 6 kJ/mol, to jest w przybliżeniu o wartość iloczynu $2RT$, właściwego dla reakcji dwucząsteczkowej:

$$E_a = R \left(\frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \right) \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} =$$

$$= 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \left(\frac{673 \text{ K} \cdot 773 \text{ K}}{773 \text{ K} - 673 \text{ K}} \right) \ln \frac{0,750 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{0,0234 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}} = 149,97 \text{ kJ/mol}$$

3.3. Błędy przy doświadczalnym wyznaczaniu entalpii i entropii aktywacji.

Niepewność wyznaczenia entalpii aktywacji, ΔH^\ddagger , na podstawie danych doświadczalnych wynosi:

$$\Delta \Delta H^\ddagger [\text{J/mol}] = \left| \frac{\partial \Delta H^\ddagger}{\partial k_{T_1}} \right| \Delta k_{T_1} + \left| \frac{\partial \Delta H^\ddagger}{\partial k_{T_2}} \right| \Delta k_{T_2} + \left| \frac{\partial \Delta H^\ddagger}{\partial T_1} \right| \Delta T_1 + \left| \frac{\partial \Delta H^\ddagger}{\partial T_2} \right| \Delta T_2$$

3-20

$$\text{A więc: } \Delta \Delta H^\ddagger [\text{J mol}^{-1}] = \left| \frac{R \frac{1}{k_{T_1}}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \right| \Delta k_{T_1} + \left| \frac{-R \frac{1}{k_{T_2}}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \right| \Delta k_{T_2} +$$

$$+ \left| \frac{R \left(-\frac{1}{T_1} \right) \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) - \left(-\frac{1}{T_1^2} \right) R \cdot \ln \frac{k_{T_1} \cdot T_2}{k_{T_2} \cdot T_1}}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)^2} \right| \Delta T_1 +$$

$$+ \left| \frac{R \left(\frac{1}{T_2} \right) \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) - \left(-\frac{1}{T_2^2} \right) R \cdot \ln \frac{k_{T_1} \cdot T_2}{k_{T_2} \cdot T_1}}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)^2} \right| \Delta T_2$$

3-21

Należy zauważyć, że istotnie większe są błędy pochodzące od niepewności wyznaczenia stałych szybkości reakcji

$$\left| \frac{\partial \Delta H^\ddagger}{\partial k_{T_1}} \right| \Delta k_{T_1} + \left| \frac{\partial \Delta H^\ddagger}{\partial k_{T_2}} \right| \Delta k_{T_2} \gg \left| \frac{\partial \Delta H^\ddagger}{\partial T_1} \right| \Delta T_1 + \left| \frac{\partial \Delta H^\ddagger}{\partial T_2} \right| \Delta T_2$$

Przy obliczeniach $\Delta \Delta H^\ddagger$ wystarczy więc uwzględnić tylko dwa pierwsze wyrażenia po prawej stronie równania 3-21.

Z kolei niepewność w obliczeniach wartości entropii aktywacji: wg wzoru

$$\Delta S^\ddagger = R \cdot \ln \frac{k_B}{h} \frac{k_{T_1}}{T_1} + \frac{\Delta H^\ddagger}{T_1} \quad [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}] \text{ wynosi:}$$

$$\begin{aligned} \Delta \Delta S^\ddagger &= \left| \frac{\partial \Delta S^\ddagger}{\partial \Delta H^\ddagger} \right| \Delta \Delta H^\ddagger + \left| \frac{\partial \Delta S^\ddagger}{\partial T_1} \right| \Delta T_1 = \\ &= \left| \frac{1}{T_1} \right| \Delta \Delta H^\ddagger + \left| \frac{R}{T_1} + \frac{\Delta H^\ddagger}{T_1^2} \right| \Delta T_1 \quad [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}] \end{aligned} \quad 3-22$$

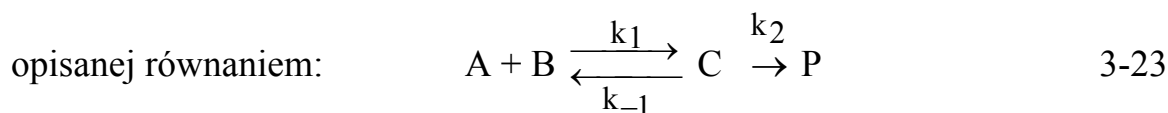
Ponieważ wpływ na niepewność wyznaczenia entropii ma głównie niepewność wartości entalpii aktywacji

$$\left| \frac{\partial \Delta S^\ddagger}{\partial \Delta H^\ddagger} \right| \Delta \Delta H^\ddagger \gg \left| \frac{\partial \Delta S^\ddagger}{\partial T_1} \right| \Delta T_1$$

przy obliczeniach $\Delta \Delta S^\ddagger$ wystarczy uwzględnienie pierwszego wyrażenia po prawej stronie równania 3-22.

3.4. Entalpia swobodna, entalpia i entropia w reakcjach złożonych.

Dla reakcji o złożonym mechanizmie, o wartości energii aktywacji często decyduje energia aktywacji wszystkich jej etapów. Na przykład dla reakcji



mierzona doświadczalnie stała szybkości (k_{exp}) może być kombinacją trzech

stałych szybkości $k_{\text{exp}} = \frac{k_1}{k_{-1}} k_2$ i wtedy jej zależność od temperatury na podstawie równania Eyringa podaje wyrażenie:

$$\begin{aligned} k_{\text{exp}} &= \frac{\frac{k_B T}{h} e^{-\Delta H_1^\ddagger/RT} \cdot e^{\Delta S_1^\ddagger/R}}{\frac{k_B T}{h} e^{-\Delta H_{-1}^\ddagger/RT} \cdot e^{\Delta S_{-1}^\ddagger/R} k_{-1}} \cdot \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta H_2^\ddagger/RT} \cdot e^{\Delta S_2^\ddagger/R} = \\ &= \frac{k_B T}{h} \cdot e^{(\Delta S_1^\ddagger - \Delta S_{-1}^\ddagger + \Delta S_2^\ddagger)/R} \cdot e^{-(\Delta H_1^\ddagger - \Delta H_{-1}^\ddagger + \Delta H_2^\ddagger)/RT} \end{aligned} \quad 3-24$$

Jak pokazuje równanie 3-24, na efektywną wartość energii aktywacji całej reakcji składa się entalpia i entropia aktywacji zarówno pierwszego, jak i drugiego etapu:

$$\Delta H^\ddagger = \Delta H_{1^\ddagger} - \Delta H_{-1^\ddagger} + \Delta H_{2^\ddagger} \quad \text{i} \quad A = \frac{A_1 A_2}{A_{-1}} \quad 3-25$$

$$\Delta S^\ddagger = \Delta S_{1^\ddagger} - \Delta S_{-1^\ddagger} + \Delta S_{2^\ddagger}$$

Jeśli jednak w reakcji złożonej występuje etap znacznie wolniejszy od pozostałych, to jego energia aktywacji określa energię aktywacji całej reakcji.

4. Wpływ katalizatorów na szybkość reakcji homogenicznych.

Przy uwzględnieniu zależności stałej szybkości reakcji od temperatury, podanej przez Arrheniusa i Eyringa, równania opisujące szybkość chemicznej reakcji homogenicznej mają odpowiednio postać:

$$r = A \exp(-E_a/RT) \Pi c_i^{n_i} \quad 4-1$$

$$r = (\kappa k_B T/h) \exp(-\Delta G^\ddagger / RT) \Pi c_i^{n_i} =$$

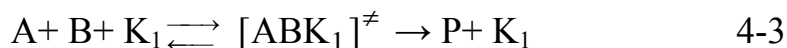
$$= (\kappa k_B T/h) \exp(\Delta S^\ddagger / R) \exp(-\Delta H^\ddagger / RT) \Pi c_i^{n_i} \quad 4-2$$

Zauważamy, że jakkolwiek do pewnego zwiększenia szybkości reakcji przy zadanej temperaturze prowadzić może zwiększenie stężenia lub ciśnienia substratów, to znacznie większego wzrostu szybkości reakcji należy oczekiwać przez zmianę wielkości występujących w wykładniku potęgowym, a więc przez obniżenie entalpii swobodnej aktywacji ΔG^\ddagger i równoległym zmniejszeniu entalpii aktywacji ΔH^\ddagger . Jeżeli jest to osiągnięte przez zastosowanie katalizatora w tej samej fazie co substraty, to mówimy o katalizie homogenicznej. W katalizie heterogenicznej katalizator występuje w innej fazie niż substraty (rozdział 6).

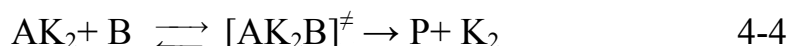
Stopień zmniejszenia entalpii swobodnej aktywacji w reakcji katalizowanej w stosunku do wartości tej funkcji w reakcji przebiegającej bez katalizatora zależy w istotny sposób od natury oddziaływania między substratami i katalizatorem. W reakcjach o złożonym mechanizmie różne jej etapy mogą podlegać katalizie. Różna struktura i stan energetyczny przejściowych kompleksów substratów z katalizatorem tłumaczy selektywne działanie katalizatorów. Niekiedy mogą nawet powstawać inne produkty niż te, które tworzą się w reakcji przebiegającej bez katalizatora.

Przykładowo w reakcji opisanej równaniem stechiometrycznym:

$A + B \rightarrow P$ efekt katalityczny może wystąpić w wyniku jednoczesnego oddziaływania cząsteczek obu substratów z katalizatorem (K_1), prowadzącego do osłabienia wiązań w obu typach cząsteczek. Tym samym aktywny kompleks przejściowy ($[AK_1B]^\ddagger$) powstający na drodze do produktów charakteryzuje się niższą energią w porównaniu z energią kompleksu aktywnego powstającego w reakcji bez katalizatora ($[AB]^\ddagger$). Przebieg takiej homogenicznej reakcji katalitycznej opisuje równanie:

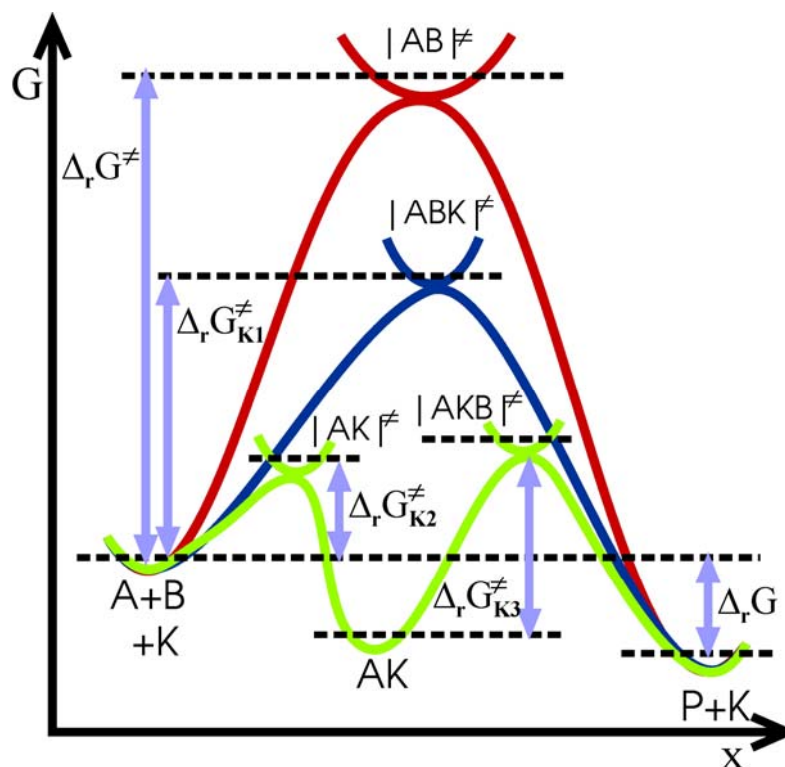


W obecności innego katalizatora (K_2) reakcja o takim samym równaniu stechiometrycznym może zachodzić według dwuetapowego mechanizmu:



W pierwszym etapie, jeden z substratów (A) oddziałując z katalizatorem (K_2) tworzy kompleks aktywny $[AK_2]^\ddagger$ ulegający przekształceniu w produkt przejściowy (AK_2). Dopiero w następnym etapie ten produkt przejściowy reagując z drugim substratem (B), poprzez następny kompleks aktywny $[AK_2B]^\ddagger$, ulega przekształceniu w produkt końcowy, a katalizator zostaje uwolniony.

Wyraźne obniżenie bariery energetycznej aktywacji w każdym z wymienionych mechanizmów reakcji przebiegających w obecności katalizatora (krzywa niebieska i zielona) w stosunku do energii aktywacji reakcji bez udziału katalizatora (krzywa czerwona) ilustruje rys.4.1..



Rys.4.1. Zmiana entalpii swobodnej układu na drodze homogenicznej reakcji: $A + B \rightarrow P$ zachodzącej w obecności katalizatora 1) jednoetapowo przez kompleks aktywny $[ABK]^\ddagger$ (krzywa niebieska) i 2) w dwóch etapach z kompleksami aktywnymi $[XK]^\ddagger$, $[AKB]^\ddagger$ oraz produktem przejściowym XK (krzywa zielona). Dla porównania naniesiona odpowiednia krzywa dla reakcji przebiegającej bez katalizatora (krzywa czerwona). $\Delta_r G^\ddagger$ entalpia swobodna aktywacji odpowiednio w nieobecności katalizatora; $\Delta_r G_{K1}^\ddagger$, $\Delta_r G_{K2}^\ddagger, \Delta_r G_{K3}^\ddagger$ - entalpia swobodna aktywacji w obecności katalizatora; $\Delta_r G$ - entalpia swobodna reakcji.

Jest regułą, że o szybkości wieloetapowej reakcji katalitycznej decyduje szybkość etapu charakteryzującego się wyższą barierą energetyczną na drodze reakcji, jakkolwiek niższą od tej, która występuje w reakcji bez katalizatora.

Trzeba pamiętać o różnicach natury i stanu termodynamicznego kompleksu przejściowego, kompleksu katalizatora z substratem i produktu przejściowego. Kompleks katalizatora z substratem i produkt przejściowy stanowią stosunkowo trwałe, możliwe do wydzielenia związki chemiczne. Natomiast kompleks aktywny jest nietrwałym stanem przejściowym, nie dającym się wyizolować, w którym reagujące cząsteczki posiadają maksymalną energię niezbędną do przejścia w produkty reakcji.

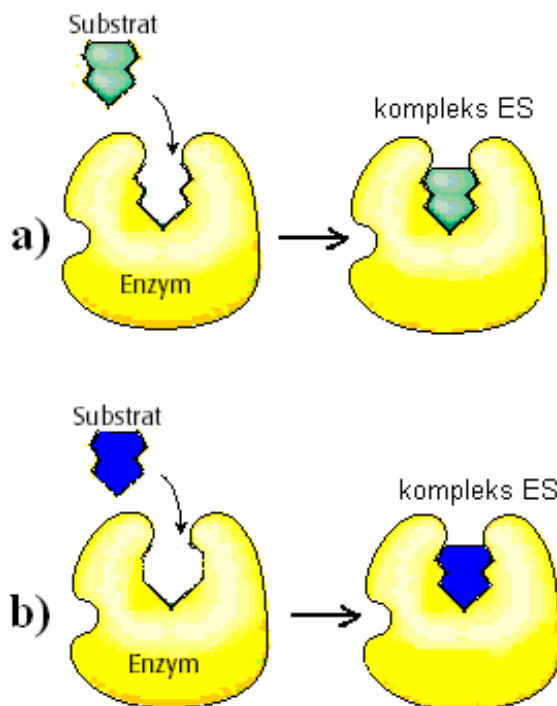
4.1. Kataliza mikroheterogeniczna. Kinetyka reakcji enzymatycznych (katalizowanych przez enzymy).

Rolę katalizatora w szeregu reakcji chemicznych, w tym w układach biologicznych, pełnią enzymy. Ze względu na masę cząsteczkową powyżej $2 \cdot 10^4$ g zalicza się je do katalizatorów mikroheterogenicznych. Szybkość przejścia od substratów do produktów w reakcjach katalizowanych przez enzymy jest wielokrotnie większa niż w nieobecności katalizatora. Toteż liczne enzymy znalazły zastosowanie przemysłowe. Np. amylazy przyspieszające rozkład polisacharydów na cukry o krótszym łańcuchu węglowym stosowane są w przemyśle piekarniczym, w gorzelnictwie i przy produkcji piwa, celulaza katalizująca rozkład celulozy do prostych cukrów stanowiących substrat przy produkcji etanolu wykorzystywana jest w przemyśle biopaliwowym itd. Wiele detergentów używanych w gospodarstwach domowych zawiera enzymy w celu podniesienia wydajności ich działania (proszki do prania, wywabiacze plam). Enzymy są także powszechnie używane w diagnostyce medycznej.

Według modelu „klucza i zamka” (lock and key model), po raz pierwszy zasugerowanego przez H. Fischera (1894), aktywność enzymów (E) wynika z występowania w nich miejsc aktywnych (centrów aktywnych), w których struktura łańcuchów polipeptydowych (lub innych podjednostek) odpowiada strukturze substratu (rys. 4.1a) i które zdolne są do wiązania substratu (S) w ściśle określonej orientacji przestrzennej. Różnorodna może być przy tym natura oddziaływań między enzymem i substratem. Mogą to być oddziaływania elektrostatyczne i/lub van der Waalsa a także wiązania wodorowe oraz wiązania kowalencyjne.

Jak zauważył D. Koshland (1958), niektórych przypadkach miejsca aktywne enzymu oddziałując z substratami ulegają przestrzennym aranżacjom, dopasowując się do wiązanego substratu (rys. 4.1b). Niekiedy także struktura cząsteczek substratu może podlegać pewnym zmianom, ułatwiającym wiązanie z enzymem. Mówi się wtedy o indukowanym (wymuszonym) dopasowaniu.

Obok miejsc aktywnych enzymy mogą też zawierać miejsca wiążące tak zwane kofaktory (grupy prostetyczne i koenzymy) niezbędne dla osiągnięcia i regulacji aktywności enzymatycznej a także miejsca wiążące produkty pośrednie, które dodatkowo mogą wpływać na aktywność enzymu (tzw. sprzężenie zwrotne). Szereg enzymów wykazuje aktywność po modyfikacji w specyficznych reakcjach chemicznych, np. po hydrolizie niektórych wiązań peptydowych.

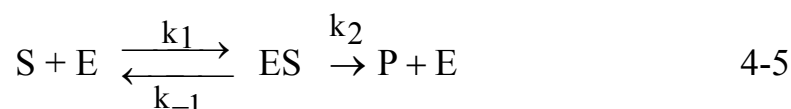


Rys.4.1. Model: a) klucza i zamka - komplementarna budowa przestrzenna centrum aktywnego enzymu i substratu; b) indukowane dopasowanie miejsca aktywnego enzymu i substratu.

Ponieważ warunkiem wystąpienia katalizy enzymatycznej jest wzajemne dopasowanie struktury przestrzennej i natury chemicznej centrum aktywnego i cząsteczek substratu, to cechą charakterystyczną enzymów jest wysoka selektywność ich działania w stosunku do substratów. Jest regułą, że enzym katalizuje zaledwie jedną lub tylko kilka reakcji spośród wielu możliwych dla danych substratów. Oczywiście aktywność enzymów w pewnym stopniu zależy od parametrów fizykochemicznych środowiska reakcji, takich jak: temperatura, natura rozpuszczalnika, pH i siła jonowa roztworu.

W wyniku oddziaływania enzymu z cząsteczkami substratów, dzięki osłabieniu wiązań w substratach i stabilizacji stanu przejściowego między substratem i produktem, następuje obniżenie entalpii swobodnej aktywacji reakcji chemicznych ($\Delta_r G^\ddagger$) w stosunku do wartości tego parametru przy braku enzymu. Niemniej ważna, jak zbliżenie i właściwa orientacja substratów względem siebie, jest przy tym obecność odpowiednich donorów względnie akceptorów elektronów a także eliminacja niekorzystnych oddziaływań z środowiskiem zewnętrznym.

Właściwości miejsc aktywnych wielu enzymów nie ulegają zmianie po związaniu cząsteczek substratu. W miarę zwiększania stężenia substratu, w warunkach jego nadmiaru w stosunku do określonego stężenia enzymu, stwierdza się wtedy początkowo liniowy wzrost szybkości katalizowanej reakcji, po czym szybkość reakcji dąży do wartości maksymalnej (patrz rys. 4.2). Takiej charakterystyce kinetycznej odpowiada modelowy mechanizm Michaelisa-Menten, przedstawiający reakcje enzymatyczne w formie sekwencji reakcji odwracalnej i następującej po niej reakcji nieodwracalnej, co w przypadku jednego substratu ilustruje następujący schemat:



W pierwszym etapie substrat (S) wiąże się odwracalnie z enzymem (E) w miejscu aktywnym, tworząc ze stałą szybkości k_1 kompleks enzym-substrat (ES), dysocjujący częściowo do substratu i enzymu ze stałą szybkości k_{-1} i jednocześnie ulegający nieodwracalnemu przekształceniu w produkt (P) ze stałą szybkości k_2 , przy czym uwalnia się enzym. Uwolnione miejsce aktywne enzymu może ponownie wiązać i aktywować następne cząsteczki substratu. Należy zauważyć, że istnienie kompleksów ES zostało potwierdzone metodami spektroskopowymi, a także przy wykorzystaniu rentgenografii i mikroskopii elektronowej dzięki temu, że niektóre kompleksy ES udało się wyizolować.

Według mechanizmu Michaelisa-Menten, szybkość tworzenia (przyrostu stężenia) produktu reakcji ([P]), stanowiąca miarę szybkości reakcji enzymatycznej (r) w każdym jej momencie, jest wprost proporcjonalna do chwilowego stężenia kompleksu substratu z enzymem ([ES]):

$$r = \frac{d[P]}{dt} = k_2[ES] \quad 4-6$$

Związek między stężeniem wolnego enzymu ([E]) i wolnego substratu ([S]) a stężeniem kompleksu enzym-substrat ([ES]) można określić stosując przybliżenie stanu stacjonarnego, to jest przyjmując założenie o jednakowej szybkości tworzenia kompleksu ($k_1[E][S]$) i jego rozpadu do produktu ($k_2[ES]$) oraz dysocjacji do enzymu i substratu ($k_{-1}[ES]$). Oznacza to bliską zeru szybkość zmiany stężenia kompleksu enzym-substrat, a więc stałe (stacjonarne) stężenie takiego kompleksu w czasie reakcji:

$$d[ES]/dt = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] \approx 0 \quad 4-7$$

Wynika stąd następująca zależność

$$[ES] = \frac{k_1[E][S]}{k_{-1} + k_2} \quad 4-8$$

Większość reakcji enzymatycznych przebiega w warunkach znacznie większego całkowitego stężenia substratu ($[S]_c$) w stosunku do całkowitego stężenia użytego enzymu ($[E]_0$), to jest $[E]_0 \ll [S]_c$. Zatem stężenie substratu związanego z enzymem jest znacznie mniejsze od stężenia wolnego substratu, $[ES] \ll [S]$. W rezultacie stężenie wolnego substratu ($[S]$) w trakcie reakcji praktycznie nie różni się od całkowitego stężenia substratu:

$$[S]_c = [S] + [ES] \approx [S] \quad 4-9$$

Natomiast stężenie wolnego enzymu $[E]$ jest równe różnicy między całkowitym stężeniem enzymu $[E]_0$ i stężeniem kompleksu enzym-substrat:

$$[E] = [E]_0 - [ES] \quad 4-10$$

Po podstawieniu prawej strony ostatniego wyrażenia (4-10) do równania 4-8 otrzymujemy po przekształceniu:

$$[ES] = [E]_0 \frac{k_1 \cdot [S]}{k_1 \cdot [S] + k_{-1} + k_2} \quad 4-11$$

Po podzieleniu licznika oraz mianownika w równaniu 4-11 przez k_1 i wprowadzeniu stałej Michaelisa (K_M), o wymiarze stężenia molowego, zdefiniowanej wyrażeniem:

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \left[\frac{[s^{-1}]}{[mol^{-1}dm^3s^{-1}]} = [mol\ dm^{-3}] \right] \quad 4-12$$

zależność między $[ES]$ a $[E]_0$ i $[S]$ przyjmuje postać:

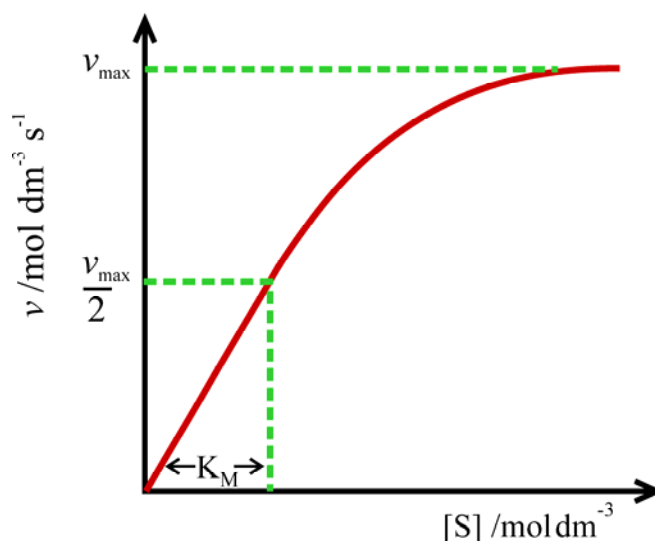
$$[ES] = [E]_0 \frac{[S]}{[S] + \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}} = [E]_0 \frac{[S]}{[S] + K_M} \quad 4-13$$

Po podstawieniu do wzoru 4-6 ($r = k_2[ES]$) prawej strony równania 4-11 i 4-13 otrzymujemy ostatecznie równanie Michaelisa-Menten na szybkość reakcji enzymatycznej:

$$r = k_2[ES] = k_2[E]_0 \frac{k_1 \cdot [S]}{k_1 \cdot [S] + k_{-1} + k_2} = k_2 \cdot [E]_0 \frac{[S]}{[S] + K_M} \quad 4-14$$

Jak widać reakcja enzymatyczna przebiega jako I rzędu względem enzymu. Bardziej skomplikowany jest wpływ stężenia substratu na szybkość reakcji. Określenie rzędowości reakcji enzymatycznej względem substratu jest jednak proste dla przypadków granicznych, to jest bardzo dużych i małych stężeń substratu.

Wpływ stężenia substratu na szybkość reakcji enzymatycznej przebiegającej według mechanizmu Michaelisa-Menten w warunkach nadmiaru substratu w stosunku do enzymu ($[E]_0 \ll [S]$) jest zilustrowany na rys. 4.2.



Rys. 4.2. Szybkość reakcji katalizowanej przez enzym (r) w funkcji stężenia substratu ($[S]$) przy stałym stężeniu enzymu, $[E]_0 \ll [S]$ [według równania Michaelisa-Menten (4-14)].

Na podstawie wzoru 4-13, podającego związek między $[ES]$ i $[E]_0$ oraz $[S]$ zauważamy, że jeżeli całkowite stężenie substratu jest znacznie większe od wartości stałej Michaelisa $[S] \gg K_M$ i tym samym $[S]/([S] + K_M) \approx 1$, to stężenie kompleksu aktywnego jest równe całkowitemu stężeniu enzymu ($[ES] = [E]_0$), a więc wszystkie miejsca aktywne enzymu są zajęte przez substrat. W takich warunkach, jak wynika z wzoru 4-14, szybkość reakcji enzymatycznej osiąga wartość maksymalną niezależną od stężenia substratu (zerowy rząd reakcji względem substratu):

$$r_{\text{maks}} = k_2 \cdot [E]_0 \quad 4-15$$

Oznacza to, że o maksymalnej szybkości reakcji enzymatycznej przy dostatecznie dużym stężeniu substratu decyduje całkowite stężenie enzymu i stała szybkości przemiany kompleksu enzym-substrat w produkty.

Zauważamy, że po uwzględnieniu równania 4-15 kinetyczne równanie Michaelisa-Menten (4-14) można zapisać jako:

$$r = r_{\text{maks}} \frac{[S]}{[S] + K_M} \quad 4-16$$

Z ostatniego równania (4-16) wynika sens fizyczny stałej Michaelisa, K_M .

Stwierdzamy, że jeżeli $[S] = K_M$ to wtedy:

$$r = \frac{k_2[E]_0}{2} = \frac{r_{\text{maks}}}{2} \quad 4-17$$

Zatem stała K_M jest liczbowo równa takiemu stężeniu substratu, przy którym szybkość reakcji enzymatycznej osiąga połowę wartości maksymalnej ($r = r_{maks}/2$) charakterystycznej dla danej wartości stężenia $[E_0]$. Pokazuje to rys.4.2. Innymi słowy, stała K_M odpowiada takiemu stężeniu substratu, przy którym obsadza on połowę miejsc aktywnych enzymu. **Doświadczalnie stwierdzono, że dla większości enzymów wartość stałej K_M zawarta jest w granicach $10^{-1} - 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ [patrz tabela 8-2 [4]], zależnie od wartości stałych szybkości k_1 , k_{-1} oraz k_2 . Na wartość tych stałych i tym samym na wartość K_M wywiera wpływ temperatura, rodzaj rozpuszczalnika, pH i siła jonowa roztworu.**

Jeżeli całkowite stężenie substratu jest bardzo małe, $[S] \ll K_M$, to tylko część miejsc aktywnych enzymu uczestniczy w tworzeniu kompleksu z substratem i równanie kinetyczne Michaelisa-Menten (wzory 4-14 i 4-16) ulega uproszczeniu do postaci:

$$r = \frac{k_2}{K_M} \cdot [E]_0[S] = \frac{r_{maks}}{K_M}[S] = k_{eksp}[S] \quad 4-18$$

W takich warunkach szybkość tworzenia produktu w reakcji enzymatycznej przy stałym całkowitym stężeniu enzymu $[E]_0 = \text{const}$ jest wprost proporcjonalna do całkowitego stężenia substratu $[S]$ (reakcja przebiega jako pierwszego rzędu względem substratu), przy czym eksperymentalnie wyznaczona stała szybkości (k_{eksp}) jest dana wyrażeniem:

$$k_{eksp} = \frac{k_2}{K_M}[E]_0 = k_2 \frac{k_1}{k_{-1} + k_2}[E]_0 \quad 4-19$$

Mogą wystąpić dwa przypadki graniczne:

a) Jeżeli stała szybkości tworzenia produktu jest znacznie mniejsza od stałej szybkości dysocjacji kompleksu ($k_{-1} \gg k_2$), to stała Michaelisa (K_M) jest równa stałej dysocjacji kompleksu enzym-substrat (K_{ES}):

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \approx \frac{k_{-1}}{k_1} = K_{ES} \quad 4-20$$

Tym samym wartość stałej dysocjacji kompleksu enzym-substrat charakteryzuje siłę wiązania substratu w centrum aktywnym enzymu. **Duże K_M oznacza słabe wiązanie, a małe K_M oznacza silne wiązanie.**

b) jeżeli stała szybkości tworzenia produktu jest znacznie większa od stałej szybkości dysocjacji kompleksu $k_2 \gg k_{-1}$, to wartość ilorazu k_2 / K_M zbliża się do wartości stałej szybkości tworzenia kompleksu enzym-substrat k_1 :

$$\frac{k_2}{K_M} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \approx k_1 \quad 4-21$$

W takim przypadku, maksymalna wartość wyrażenia k_2/K_M nie przekracza wartości stałej szybkości tworzenia kompleksu enzym-substrat (k_1) i o szybkości reakcji enzymatycznej decyduje stała szybkości tworzenia kompleksu oraz całkowite stężenie enzymu i substratu:

$$r = k_1 [E]_0 [S] \quad 4-22$$

W związku z ograniczoną szybkością dyfuzji enzymu i/lub substratu w etapie poprzedzającym tworzenie kompleksu enzym-substrat, stała szybkości k_1 osiąga maksymalnie wartość $10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ do $10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$. Przy wartości k_2/K_M jest bliskiej k_1 mówi się o perfekcji kinetycznej enzymu.

Użytecznym parametrem w opisie kinetyki reakcji enzymatycznych jest tak zwana szybkość obrotowa (ang. turnover rate) lub inaczej liczba obrotów enzymu, która w warunkach pełnego wysycenia enzymu przez substrat określa liczbę cząsteczek substratu przekształconych w produkt w jednostce czasu przez enzym o jednostkowym stężeniu. **Liczba obrotów enzymu szybkość obrotowa) jest równa wartości stałej szybkości $k_2 = r_{\max} / [E]_0$.** Jest oczywistym, że każdy cykl katalizy następuje w czasie równym $1/k_2$. Jeżeli znane jest całkowite stężenie enzymu ($[E]_0$) to szybkość obrotową i czas jednego cyklu łatwo można określić doświadczalnie wyznaczając maksymalną szybkość reakcji enzymatycznej (r_{\max}). Dla większości enzymów w środowisku fizjologicznym szybkość obrotowa (liczba obrotów) jest zawarta w granicach 1 do 10^4 s. Jednak przy bardziej skomplikowanym mechanizmie reakcji enzymatycznych niż mechanizm Michaelisa-Menten, liczba obrotów może być określona przez kombinację kilku różnych stałych szybkości. Celem odróżnienia jest ona oznaczana jako k_{kat}

Jednym z najszybciej działających znanych enzymów jest anhidraza węglanowa. Jedna cząsteczka tego enzymu może w sprzyjających warunkach uwodnić od 10^4 do 10^6 cząsteczek CO_2 w czasie 1 sekundy. Na przykład roztwór anhidrazy węglanowej o stężeniu 10^{-6} M , w warunkach wysycenia enzymu przez substrat (CO_2), katalizuje tworzenie H_2CO_3 z maksymalną szybkością $r_{\max} = 0,6 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. W tym przypadku $k_2 = r_{\max} / [E]_0 = 6 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ i każdy cykl katalityczny następuje w czasie $1/k_2$ czyli $1,7 \cdot 10^{-6} \text{ s}$.

Trzeba pamiętać, że działając w reakcjach odwracalnych, enzym przyspiesza w jednakowym stopniu reakcje biegnące w obu kierunkach i zatem stan równowagi katalizowanej reakcji nie ulega zmianie.

4.1.1. Wyznaczanie r_{\max} i K_M reakcji enzymatycznych przebiegających według mechanizmu Michaelisa-Menten.

Aby wyznaczyć stałą Michaelisa (K_M) i maksymalną szybkość (r_{\max}) reakcji katalizowanej przez enzym o określonym stężeniu całkowitym ($[E]_0$) mierzy się szybkość początkową (r_0) stopniowo zwiększając początkowe, stężenie substratu aż do wartości nie powodującej dalszego przyspieszenia reakcji, kiedy wszystkie aktywne centra aktywne enzymu zostaną wysycone przez substrat.

Spełniony musi być przy tym warunek stałości wszystkich pozostałych parametrów, a więc stężenia enzymu, temperatury, składu i siły jonowej roztworu.

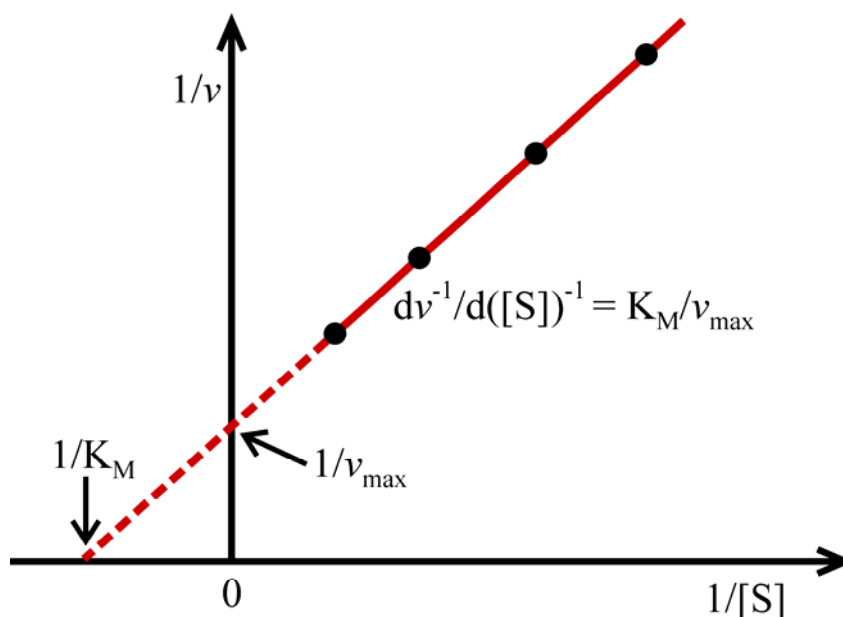
Analizę danych doświadczalnych zgodnie z propozycją Lineweavera-Burka przeprowadza się po przedstawieniu równania Michaelisa-Menten (4-16) w postaci odwrotności, skąd wynika liniowa zależność ($y = ax + b$) między odwrotnością szybkości tworzenia produktu ($y = 1/v$) a odwrotnością stężenia substratu ($x = 1/[S]$):

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{r_{\max}} \frac{[S] + K_M}{[S]} \quad 4-23$$

Otrzymujemy wtedy postać liniową ($y = ax + b$) zależności między odwrotnością szybkości tworzenia produktu ($1/r$) a odwrotnością stężenia substratu $1/[S]$:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{r_{\max}} + \frac{K_M}{r_{\max}} \frac{1}{[S]} \quad 4-23a$$

Jak widać na rys. 4.3, dane doświadczalne otrzymane przy określonym całkowitym stężeniu enzymu $[E]_0 = \text{const}$ i zmiennym początkowym stężeniu substratu $[S]$ układają się wzdłuż linii prostej we współrzędnych $1/r$ od $1/[S]$. Punkt przecięcia prostej z osią rzędnych ($1/r$) przy $1/[S] = 0$ wyznacza wartość odwrotności maksymalnej szybkości reakcji: $b = 1/r_{\max}$ [$\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}$]. Z kolei ze współczynnika kierunkowego prostej względem osi odciętych: $a = K_M / r_{\max}$ [s] można obliczyć wartość stałej Michaelisa, K_M [mol]. Odwrotność stałej Michaelisa, $1/K_M$, można określić ponadto po wyznaczeniu wartości punktu przecięcia prostej z osią odciętych, przy $1/r = 0$. Wtedy z równania 4-23a wynika: $-\frac{K_M}{r_{\max}} \frac{1}{[S]} = \frac{1}{r_{\max}}$ i zatem: $-\frac{1}{[S]} = \frac{1}{K_M}$.



Rys. 4.3. Zależność odwrotności szybkości reakcji enzymatycznej od odwrotności stężenia substratu przy stałym stężeniu enzymu (wykres wg. Lineweavera-Burka dla reakcji przebiegających według mechanizmu Michaelisa-Menten).

Wartość ilorazu K_M/r_{\max} można też oszacować stosując metodę algebraiczną. Po zapisie równania 4-23 dla szybkości początkowych wyznaczonych przy stałym stężeniu enzymu dla dwóch kolejnych stężeń substratu i odjęciu stronami otrzymamy:

$$\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} = \frac{K_M}{r_{\max}} \left[\frac{1}{[S]_2} - \frac{1}{[S]_1} \right]$$

skąd

$$\frac{K_M}{r_{\max}} = \left(\frac{r_1 - r_2}{r_1 r_2} \right) / \left(\frac{[S]_1 - [S]_2}{[S]_1 [S]_2} \right) \left[\frac{\text{mol dm}^3 \text{s}}{\text{dm}^3 \text{ mol}} \right] \quad 4-24$$

Dzięki wyznaczeniu stałej K_M uzyskujemy informację o stężeniu substratu niezbędnym dla osiągnięcia maksymalnej szybkości (r_{\max}) oraz o ułamku miejsc aktywnych enzymu zajętych przez substrat, f_{ES} :

$$f_{ES} = \frac{r}{r_{\max}} = \frac{[S]}{[S] + K_M} \quad 4-25$$

Ponadto, znając r_{\max} wyznaczoną przy znanym całkowitym stężeniu enzymu $[E]_0$ można obliczyć stałą szybkości (k_2) tworzenia produktu z kompleksu enzym-substrat. Odwrotnie też, znając stałą szybkości (k_2) i całkowite stężenie enzymu $[E]_0$ poznajemy wartość r_{\max} .

Alternatywny sposób prezentacji doświadczalnych danych kinetycznych i wyznaczenia K_M i r_{\max} zaproponował Eadie-Hofstee na podstawie liniowej zależności otrzymanej po obustronnym pomnożeniu równania Michaelisa-Menten przez iloczyn $r_{\max} \cdot r$:

$$r = -K_M \frac{r}{[S]} + r_{\max} \quad 4-26$$

4.2. Inhibicja w reakcjach enzymatycznych.

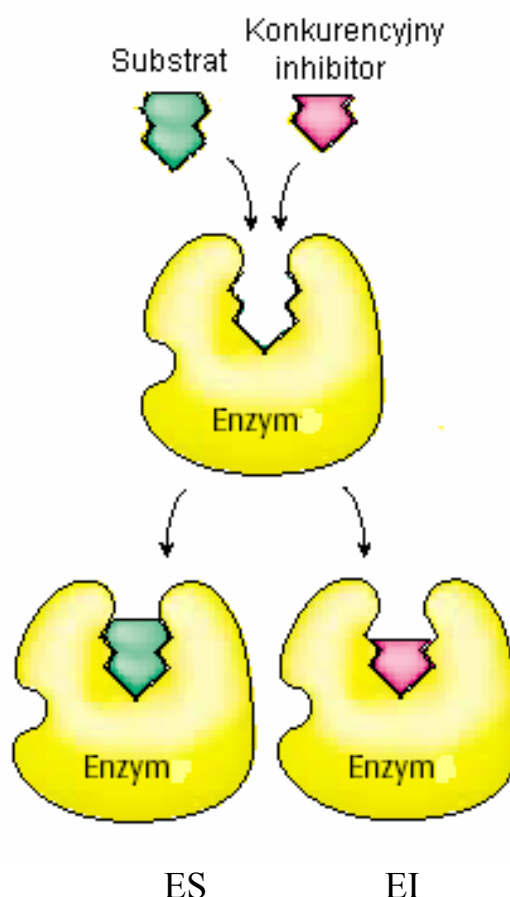
W kontroli aktywności katalitycznej enzymów wykorzystywane jest między innymi zjawisko inhibicji polegające na obniżeniu lub nawet prawie całkowitym zahamowaniu działania enzymu przez specyficzne cząsteczki lub jony nazywanych inhibitorami (I). Zjawisko to stanowi podstawę działania wielu leków i czynników toksycznych. Użycie specyficznych inhibitorów pozwala też często na zidentyfikowanie natury miejsc aktywnych w enzymach. Przy ocenie wpływu inhibitora podawany jest często tzw. stopień inhibicji:

$i = \frac{r - r_I}{r}$, gdzie r i r_I to odpowiednio szybkość reakcji bez i w obecności inhibitora.

Inhibicja w reakcjach enzymatycznych może zachodzić odwracalnie lub nieodwracalnie. W inhibicji nieodwracalnej inhibitor wiąże się tak silnie (kowalencyjnie) z enzymem, że dysocjacja kompleksu enzym-inhibitor jest bardzo wolna. Na przykład, działanie gazów paraliżujących układ nerwowy polega na zatruciu acetylocholino-esterazy, enzymu pełniącego ważną rolę w przekazywaniu impulsów nerwowych. Natomiast w przypadku stosunkowo słabego wiązania inhibitora z enzymem mamy do czynienia z inhibicją odwracalną. Na podstawie charakterystycznych zmian szybkości reakcji enzymatycznych przy różnych stężeniach substratu i inhibitora, **wyróżnia się odwracalną inhibicję konkurencyjną, niekonkurencyjną, akonkurencyjną, i mieszaną** (wg. W. Cleland, Biochim. Biophys. Acta, 67 (1963) 173-187). Odpowiednio mówi się o inhibitorach konkurencyjnych, akonkurencyjnych i niekonkurencyjnych.

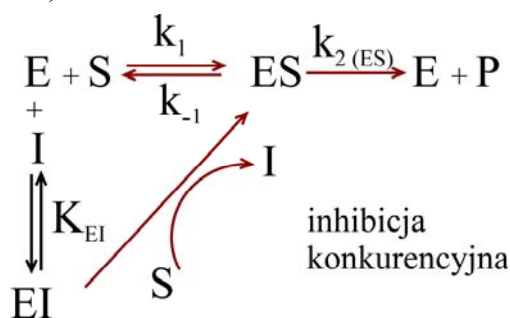
a) Inhibicja konkurencyjna.

W inhibicji konkurencyjnej (określanej też nazwą kompetencyjnej) inhibitor i substrat współzawodniczą o to samo centrum aktywne enzymu (rys. 4.4).



Rys. 4.4. Konkurencja substratu i inhibitora o to samo centrum aktywne enzymu, tworzenie kompleksów enzym-substrat (ES) i enzym-inhibitor (EI).

Inhibitor konkurencyjny (I), wykazujący często strukturalne podobieństwo do substratu, przyłącza się odwracalnie do enzymu (E) w części jego miejsc aktywnych tworząc nieaktywny kompleks inhibitor-substrat (EI) pozostający w stanie równowagi z enzymem i inhibitorem: $E + I \rightleftharpoons EI$. Równowagę tę charakteryzuje stała dysocjacji kompleksu enzym-inhibitor $K_{EI} = [E][I]/[EI]$ gdzie [I], [E] i [EI] oznacza odpowiednio stężenie inhibitora, enzymu i kompleksu inhibitor-enzym. Związanie inhibitora w centrum aktywnym enzymu powoduje jego zablokowanie (rys. 4.4), uniemożliwiając związanie tam substratu. Tym samym zmniejsza się stężenie kompleksu enzym-substrat ([ES]) ulegającego przekształceniu do produktu. Na przykład anion malonianowy ($^-OOC - CH_2 - COO^-$) jest inhibitorem konkurencyjnym dla dehydrogenazy bursztynianowej katalizującej utlenianie anionu bursztynianowego ($^-OOC - CH_2 - CH_2 - COO^-$) do anionu fumarowego ($^-OOC - CH = CH - COO^-$).



Rys.4.5. Reakcja enzymatyczna w warunkach inhibicji konkurencyjnej

Jak wynika ze schematu na rys. 4.5, stężenie wolnego enzymu [E] w obecności inhibitora konkurencyjnego względem substratu jest określone przez różnicę między całkowitym stężeniem enzymu $[E]_0$ a stężeniem kompleksu enzym-substrat ([ES]) oraz stężeniem kompleksu enzym-inhibitor ($[EI] = [I][E]/K_{EI}$):

$$[E] = [E]_0 - [ES] - [EI] = [E]_0 - [ES] - [I][E]/K_{EI} \quad 4-27$$

i tym samym jest zależne od stężenia inhibitora oraz jego stałej dysocjacji:

$$[E] = \frac{[E]_0 - [ES]}{\left(1 + \frac{[I]}{K_{EI}}\right)} \quad 4-28$$

Zakładając przebieg reakcji enzymatycznej w warunkach stanu stacjonarnego można wykazać, że stężenie kompleksu enzym-substrat w wyniku tworzenia się kompleksu enzym-inhibitor jest tym mniejsze, im większe jest stężenie inhibitora (I) i im mniejsza jest stała dysocjacji kompleksu enzym-inhibitor konkurencyjny:

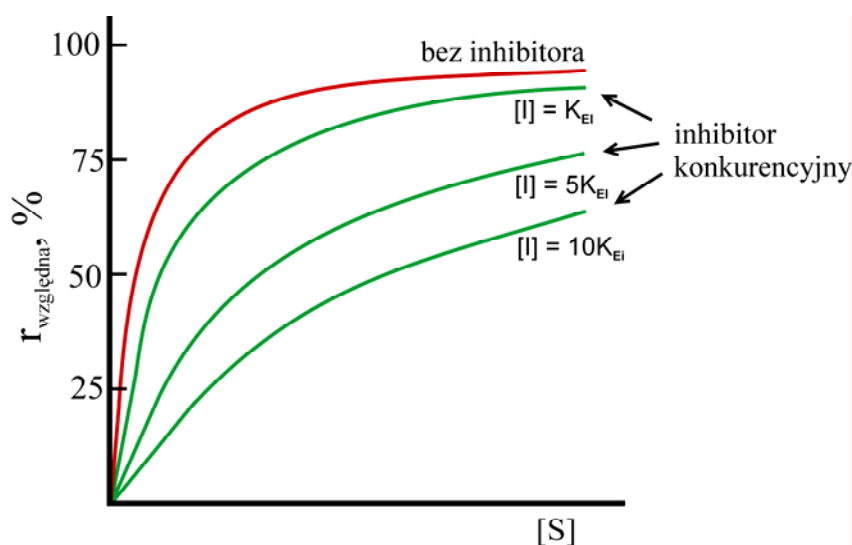
$$[ES] = \frac{[E]_0[S]}{[S] + K_M \left(1 + \frac{[I]}{K_{EI}}\right)} \quad 4-29$$

Odpowiednio, do scharakteryzowania kinetyki reakcji enzymatycznej w obecności konkurencyjnego inhibitora służy równanie:

$$r = k_2[ES] = r_{\max} \frac{[S]}{[S] + K_M \left(1 + \frac{[I]}{K_{EI}}\right)} = r_{\max} \frac{[S]}{[S] + K_{M,\text{eksp}}} \quad 4-30$$

Eksperymentalna *stała Michaelisa* $K_{M,\text{eksp}} = K_M \left(1 + \frac{[I]}{K_{EI}}\right)$ *w obecności inhibitora jest w rozważanym przypadku większa od stałej K_M charakterystycznej dla reakcji enzymatycznej przebiegającej bez inhibitora. Inhibitor nie powoduje natomiast zmiany stałej szybkości reakcji przemiany kompleksu enzym-substrat w produkt (k_2). Nie ulega więc zmianie maksymalna szybkość reakcji enzymatycznej (r_{\max}), jednak aby osiągnąć tę szybkość konieczne jest zastosowanie znacznie większego stężenia substratu aniżeli wtedy, kiedy nie musi on współzawodniczyć o miejsce aktywne z inhibitorem (rys. 4.6).*

Istotnym jest to, że po związaniu substratu z enzymem nie jest możliwe przyłączenie do niego inhibitora, a ponadto obecność nadmiaru substratu sprzyja dysocjacji kompleksu inhibitor-enzym. Zatem przy występowaniu inhibicji konkurencyjnej istnieje możliwość jej zmniejszenia przez zastosowanie odpowiednio dużego stężenia substratu. W oparciu o równanie (4-30), poprzez dopasowanie stężenia substratu oraz dobór inhibitora i regulację jego stężenia możliwe jest przeprowadzenie celowej kontroli szybkości reakcji enzymatycznej. Im większe jest stężenie inhibitora w układzie, tym większe musi być stężenie substratu, aby osiągnąć pożądaną szybkość reakcji, w tym szybkość maksymalną (rys. 4.6). *Przy dostatecznie dużym stężeniu substratu praktycznie wszystkie miejsca aktywne enzymu mogą zostać obsadzone przez substrat, co zapewnia pełną aktywność enzymu.*



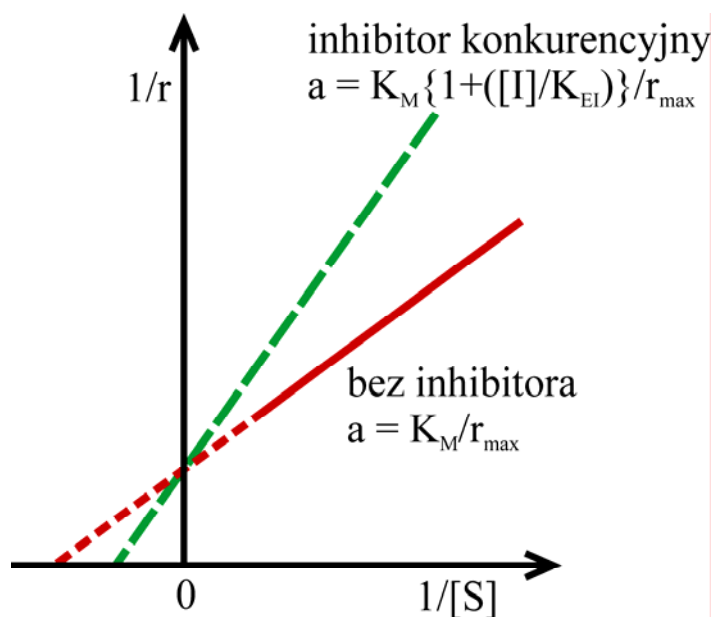
Rys. 4.6. Zależność szybkości reakcji enzymatycznej od stężenia substratu bez i w obecności inhibitora konkurencyjnego.

Przykład: Szybkość reakcji uwodnienia CO₂ katalizowanej przez anhidrazę węglanową ($K_M = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) osiąga $r = r_{\text{maks}}/2$ wtedy, kiedy stężenie substratu wynosi $[S] = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. Jeżeli w układzie znajdzie się inhibitor konkurencyjny o stężeniu $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ i stała dysocjacji kompleksu inhibitor-enzym wynosi $K_{EI} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, to eksperymentalna stała $K_{M,\text{eksp}}$ będzie wynosiła $2,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$. Z równania 4-30 wynika, że szybkość reakcji w takich warunkach zmaleje o połowę, do wartości $r = r_{\text{maks}}/4$. Aby więc osiągnąć $r = r_{\text{maks}}/2$ trzeba by zwiększyć $[S_0]$ do $2,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$.

Równanie kinetyczne (4-30), właściwe dla reakcji enzymatycznej w warunkach inhibicji konkurencyjnej, po zapisaniu w formie zaproponowanej przez Lineweavera-Burke'a ma postać liniową ($y = ax+b$):

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{r_{\text{max}}} + \frac{K_M \left(1 + \frac{[I]}{K_{EI}}\right)}{r_{\text{max}}} \frac{1}{[S]} = \frac{1}{r_{\text{max}}} + \frac{K_{M,\text{exp}}}{r_{\text{max}}} [S] \quad 4-31$$

Jak pokazuje rys. 4.7, liniowe zależności $1/r$ od $1/[S]$ otrzymane z danych doświadczalnych uzyskanych bez i w obecności inhibitora konkurencyjnego przecinają oś rzędnych w tym samym punkcie ($1/r_{\text{max}} = \text{const}$). Odzwierciedla to **brak wpływu inhibitora konkurencyjnego na maksymalną szybkość (r_{max}) reakcji enzymatycznej.**

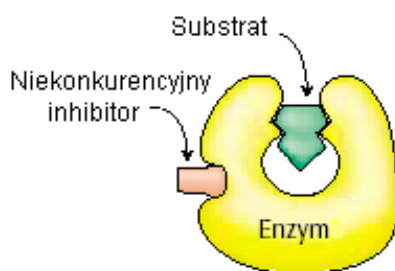


Rys. 4.7. Kinetyka reakcji enzymatycznej bez i w obecności konkurencyjnego inhibitora przedstawiona we współrzędnych Lineweavera-Burke'a (w obecności inhibitora r_{max} pozostaje niezmienną, maleje K_M).

Natomiast współczynnik kierunkowy linii prostych w obecności inhibitora wzrasta o czynnik $\{1+([I]/K_{EI})\}$. O ten czynnik zwiększa się bowiem eksperymentalna stała $K_{M,exp}$ w stosunku do stałej Michaelisa K_M właściwej dla enzymu bez inhibitora. **Im większe jest stężenie inhibitora konkurencyjnego i mniejsza stała dysocjacji kompleksu inhibitor-enzym (K_{EI}), tym większa wartość stałej $K_{M,exp}$ i tym samym większe nachylenie prostych.** Odpowiednio punkt przecięcia prostej z osią odciętych następuje przy mniejszej ujemnej wartości $-1/[S]$). W ten sposób uzyskujemy informację o sile wiązania inhibitora z enzymem (wiązanie jest tym silniejsze, im mniejsza jest wartość K_{EI}).

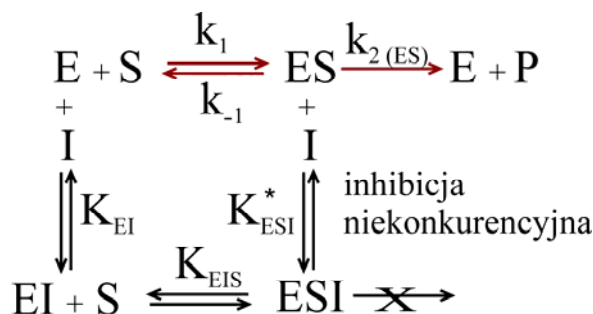
b) Inhibicja niekonkurencyjna.

O inhibicji niekonkurencyjnej (nazywanej też niekompetencyjną) mówimy wtedy, kiedy inhibitor wiąże się odwracalnie w kompleks z enzymem (EI) w innym miejscu niż miejsce aktywne właściwe dla substratu i wobec tego nie konkuruje o to miejsce z substratem. Substrat może się także przyłączyć do powstałego kompleksu enzym-inhibitor tworząc kompleks enzym-inhibitor-substrat (EIS) – rys. 4.8.



Rys. 4.8. Inhibicja niekonkurencyjna, kompleks enzym-inhibitor-substrat [4]

Zarówno kompleks enzym-inhibitor (EI) jak i enzym-inhibitor-substrat (EIS) jest nieaktywny i nie ulega przekształceniu do produktu, co ilustruje schemat na rys. 4.9. Powoduje to wyłączenie części cząsteczek enzymu z udziału w katalizie i tym samym spadek jego aktywności. Obecność substratu nie wywiera żadnego wpływu na wiązanie się inhibitora z enzymem. Zatem w przeciwieństwie do inhibicji konkurencyjnej nie ma możliwości zmniejszenia działania inhibitora przez zwiększenie stężenia substratu i niemożliwe jest osiągnięcie szybkości maksymalnej charakterystycznej dla reakcji enzymatycznej przebiegającej w nieobecności inhibitora konkurencyjnego.

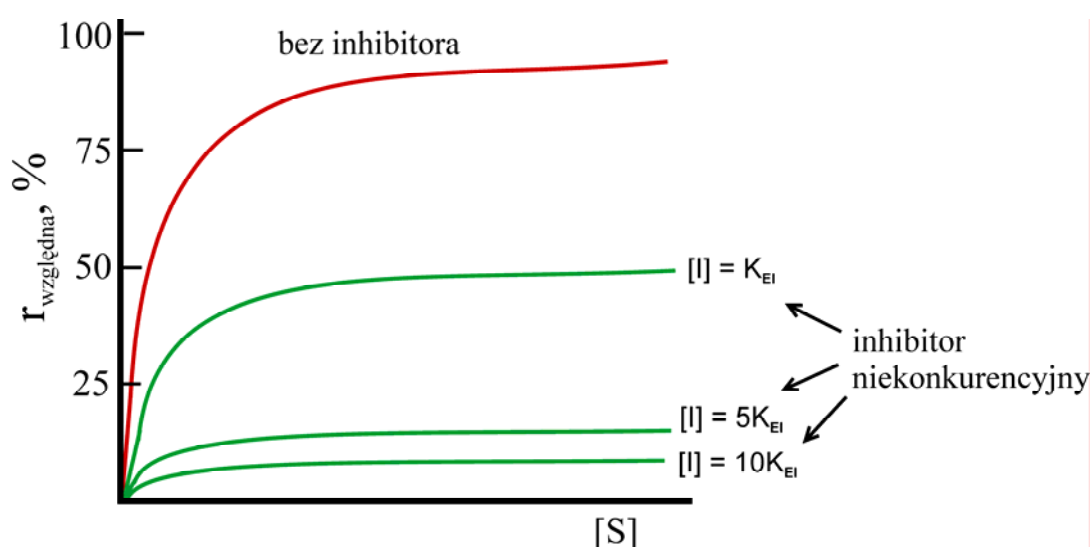


Rys.4.9. Reakcja enzymatyczna w warunkach inhibicji niekonkurencyjnej

Inhibitor niekonkurencyjny nie powoduje zmiany wartości stałej K_M , a więc szybkość reakcji osiąga połowę wartości maksymalnej niezmiennie przy takim samym stężeniu substratu (rys. 4.10). Jednak *zmniejszeniu ulega maksymalna szybkość reakcji enzymatycznej* $r_{\max, \exp}^I = \frac{r_{\max}}{1 + [I]/K_{EI}}$ i to tym

bardziej, im większe jest stężenie inhibitora a mniejsza jest stała dysocjacji kompleksu inhibitor-enzym (K_{EI}). W rezultacie szybkość tworzenia produktu przy działaniu inhibitora niekonkurencyjnego na enzym odzwierciedla równanie:

$$r = \frac{r_{\max}}{1 + [I]/K_{EI}} \frac{[S]}{[S] + K_M} = r_{\max, \exp}^I \frac{[S]}{[S] + K_M} \quad 4-32$$



Rys. 4.10. Zależność szybkości reakcji enzymatycznej od stężenia substratu bez i w obecności inhibitora niekonkurencyjnego

Z przedstawienia w formie odwrotności obu stron równania 4-32, charakteryzującego kinetykę reakcji enzymatycznej w warunkach inhibicji niekonkurencyjnej, wynika liniowa zależność ($y = ax+b$) w postaci:

$$\frac{1}{r} = \frac{1 + [I]/K_{EI}}{r_{\max}} + \frac{K_M(1 + [I]/K_{EI})}{r_{\max}} \frac{1}{[S]} = \frac{1}{r_{\max, \exp}^I} + \frac{K_M}{r_{\max, \exp}^I} \frac{1}{[S]} \quad 4-33$$

Na obrazie graficznym powyższego równania (rys. 4.11) zauważamy, że punkt przecięcia osi rzędnych przez liniowe zależności $1/r$ od $1/[S]$, otrzymane z danych doświadczalnych w obecności inhibitora niekonkurencyjnego, przesuwa się o czynnik $\{1 + ([I]/K_{EI})\}$ w kierunku większych wartości $1/r$ niż w układzie bez inhibitora. Odzwierciedla to zmniejszenia maksymalnej szybkości reakcji w układzie z inhibitorem w stosunku do maksymalnej szybkości bez inhibitora. Jednocześnie mimo niezmienności stałej Michaelisa (K_M), o taki sam czynnik zwiększa się nachylenie prostych (K_M / r_{\max}^I).

W związku z brakiem aktywności kompleksu (EIS) następuje wyłączenie części enzymu z katalizy, co prowadzi do obniżenia maksymalnej szybkości r_{\max} w porównaniu z reakcją przebiegającą przy braku inhibitora. Ponadto zmniejszenie stężenia kompleksu ES w obecności inhibitora akonkurencyjnego powoduje, że eksperymentalnie określona stała Michaelisa $K_{M,\text{exp}}$ ma mniejszą wartość niż w układzie bez inhibitora. Na podstawie analizy metodą stanu stacjonarnego można stwierdzić, że **eksperymentalnie wyznaczone wartości K_M i r_{\max} maleją o ten sam czynnik**

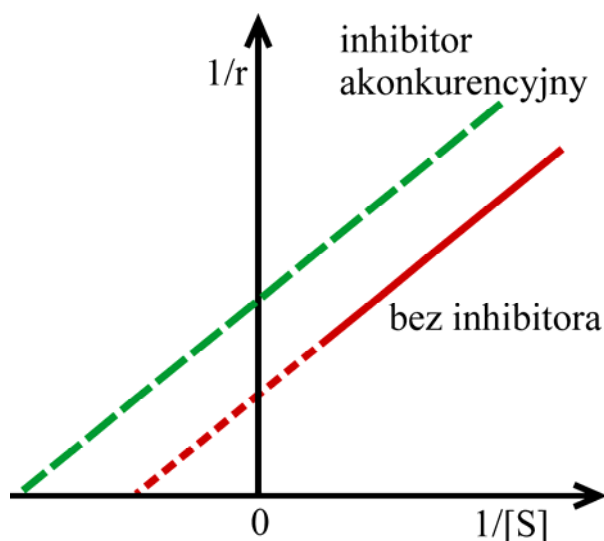
$\left(1 + \frac{[I]}{K_{\text{ESI}}^*}\right)$, a kinetykę reakcji enzymatycznej

odzwierciedla równanie:

$$r = \frac{[S] \left\{ r_{\max} / \left(1 + \frac{[I]}{K_{\text{ESI}}^*} \right) \right\}}{[S] + \left\{ K_M / \left(1 + \frac{[I]}{K_{\text{ESI}}^*} \right) \right\}} \quad 4-34$$

Stąd
$$\frac{1}{r} = \frac{1}{r_{\max,\text{exp}}^I} + \frac{K_{M,\text{exp}}}{r_{\max,\text{exp}}^I} \frac{1}{[S]} \quad 4-35$$

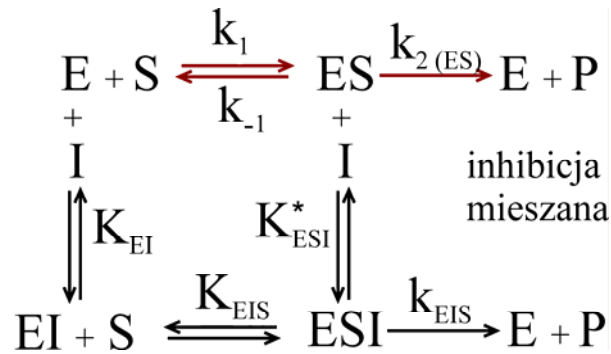
W rezultacie, jak widać na rys. 4.13, prostoliniowe zależności na wykresie typu Lineweavera-Burke'a dla różnych stężeń inhibitora konkurencyjnego są do siebie równoległe, przesunięte w kierunku większych wartości odwrotności szybkości reakcji ($1/r$) wraz ze wzrostem stężenia inhibitora i zmniejszaniem się stałej dysocjacji kompleksu enzym-inhibitor-substrat (K_{ESI}^*). Efekt inhibitora nie jest niwelowany przez wzrost stężenia substratu, ponieważ wraz ze zwiększeniem stężenia kompleksu ES następuje zwiększenie stężenia nieaktywnego lub mniej aktywnego kompleksu IES.



Rys. 4.13 Kinetyka reakcji enzymatycznej bez i w obecności inhibitora akonkurencyjnego przedstawiona we współrzędnych Lineweavera-Burke'a.

d) Inhibicja mieszana.

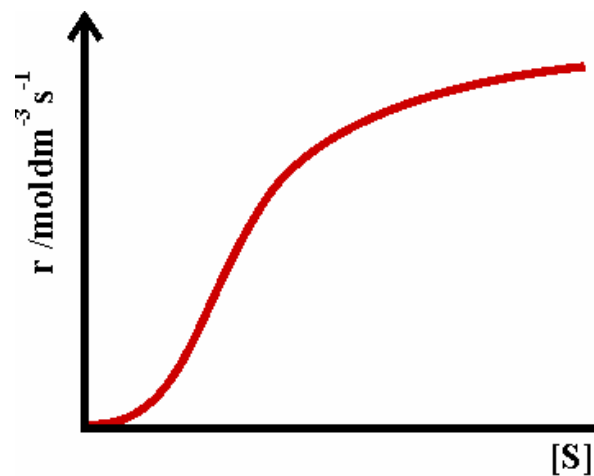
Niekiedy występuje zjawisko inhibicji mieszanej, która przypomina inhibicję niekonkurencyjną, jednak kompleks enzym-inhibitor-substrat (EIS), wykazuje pewną aktywność enzymatyczną (rys. 4.14). W inhibicji mieszanej obie wartości opisujące reakcję enzymatyczną: K_m i V_{max} , mogą ulegać zmianie, a na wykresie Lineweavera-Burke'a nie otrzymuje się nieregularne zależności.



Rys. 4.14. Reakcja enzymatyczna w warunkach inhibicji mieszanej

4.3. Efekt allosteryczny.

W szeregu enzymów po związaniu aktywatora lub inhibitora (efektora) a nawet substratu do niektórych centrów aktywnych powoduje zmianę konformacji i właściwości katalitycznych innych centrów aktywnych. Efekt taki nazywany jest allosterycznym, a enzymy których to dotyczy określane są nazwą enzymów allosterycznych (*allos* - inny; *steros* - przestrzeń). Dla enzymów allosterycznych zależność r od $[S]$, ma najczęściej kształt sigmoidalny (rys. 4.15). Z efektów allosterycznych korzysta się przy regulacji aktywności enzymów.



Rys. 4.15. Sigmoidalna zależność szybkości reakcji od stężenia substratu dla enzymu allosterycznego

5. Wpływ podstawników na reaktywność związków chemicznych.

Ważnym problemem jest przewidywanie reaktywności związków chemicznych na podstawie ich budowy i właściwości środowiska reakcji. W szczególności powszechnie wiadomo, że przez wprowadzenie podstawników do struktury cząsteczek związków organicznych można w sposób celowy wpływać na kinetykę i stan równowagi reakcji chemicznych. Jest to możliwe dzięki ustaleniu na drodze empirycznej szeregu korelacji między stałymi szybkości lub stałymi równowagi różnych reakcji chemicznych przebiegających z udziałem związków posiadających podobne elementy strukturalne - reaktywne ugrupowania (Y) i podstawniki (X). Wszystkie tego typu zależności doprowadziły do wniosku, że takie same podstawniki wpływają w podobny sposób na reaktywność rozmaitych związków w rozmaitych reakcjach.

Do często stosowanych należą równania Hammetta dotyczące odwracalnych i nieodwracalnych reakcji w łańcuchu bocznym *meta* i *para* podstawionych pochodnych benzenu. Równanie to nie jest spełnione dla reakcji związków aromatycznych z podstawnikami w położeniu orto, co związane jest ze sterycznym oddziaływaniem podstawnika z centrum reakcji. Jednak szereg korelacji dotyczących tej grupy związków jak również związków alifatycznych znaleźć można w pracach Tafta i Ingolda. W literaturze podane są też liczne modyfikacje równania Hammeta w zastosowaniu do reakcji związków aromatycznych i policyklicznych z wieloma podstawnikami, łącznie z próbami oddzielnego wyznaczania efektów indukcyjnych i mezomerycznych podstawników, a także efektów sterycznych [3]. Z kolei wpływ podstawników na kinetykę reakcji katalizowanych kwasami i zasadami podał Brønsted.

5.1. Korelacja Hammeta.

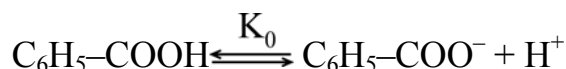
W oparciu o zebrany materiał doświadczalny Hammetta przedstawił równanie empiryczne ujmujące ilościowo wpływ podstawników (X) w położeniach *meta* i *para* pierścienia benzenowego na reaktywność różnorodnych grup (Y) stanowiących centrum reakcyjne w związkach aromatycznych. Według Hammeta istnieje następująca zależność między stałą równowagi (K_X) lub stałą szybkości (k_X) różnych reakcji (np. dysocjacji, hydrolizy, alkoholizy) pochodnych benzenu zawierających podstawniki (X) w położeniu *meta* lub *para*, a odpowiednimi wielkościami (K_0) i (k_0) wyznaczonymi dla związków nie podstawionych:

$$\log K_X - \log K_0 = \rho \cdot \sigma_X \quad \rightarrow \quad \log \frac{K_X}{K_0} = \rho \cdot \sigma_X \quad 5-1$$

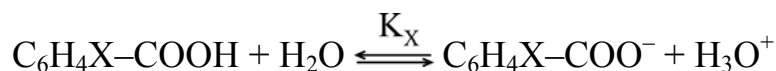
$$\log k_X - \log k_0 = \rho \cdot \sigma_X \quad \rightarrow \quad \log \frac{k_X}{k_0} = \rho \cdot \sigma_X \quad 5-2$$

gdzie ρ to stała reakcji, zależna od typu reakcji i charakteru centrum reakcyjnego (Y) oraz od rodzaju i środowiska reakcji, σ_X - stała podstawnika, zależna od natury podstawnika (X) oraz jego położenia w pierścieniu benzenowym, natomiast niezależna od rodzaju centrum reakcyjnego (Y) i od typu reakcji. Powyższe równania noszą nazwę równań Hammeta.

Dla wybranej za wzorcową reakcji dysocjacji kwasu benzoowego w roztworze wodnym:



oraz jego podstawionych meta i para pochodnych w tym samym środowisku:



przyjęto w sposób umowny jednostkową wartość stałej reakcji, $\rho \cdot = +1$.

Tym samym stała podstawnika σ_X została zdefiniowana przez wyrażoną w skali logarytmicznej względną zdolność do dysocjacji meta- lub para-podstawionej pochodnej kwasu benzoowego w stosunku do nie podstawionego kwasu benzoowego:

$$\log K_{X(B)} - \log K_{0(B)} = \log \frac{K_{X(B)}}{K_{0(B)}} = \sigma_X \quad 5-3$$

$$\text{lub} \quad pK_{0(B)} - pK_{X(B)} = \sigma_X \quad 5-3a$$

gdzie $K_{X(B)}$ to stała dysocjacji pochodnej kwasu benzoowego z podstawnikiem (X) w położeniu meta lub para a $K_{0(B)}$ to stała dysocjacji nie podstawionego kwasu benzoowego.

Wybierając reakcję dysocjacji nie podstawionego kwasu benzoowego jako reakcję wzorcową przyjęto, że stała podstawnika dla atomu wodoru (X = H) jest równa zero, $\sigma_H=0$.

Jest oczywistym, że przez określenie stałej podstawników, a więc wpływu podstawników X na stałą równowagi reakcji dysocjacji kwasu benzoowego stała podstawnika (σ_X) uzyskuje się informację o ich wpływie na gęstość elektronową w centrum reakcyjnym (COOH).

Przy wykorzystaniu równania definicyjnego dla stałej podstawnika (5-3) równania Hammeta (5-1) i (5-2) otrzymują postać:

$$\log K_X - \log K_0 = \rho(\log K_{X(B)} - \log K_{0(B)}) \quad 5-4$$

$$\log \frac{K_X}{K_0} = \rho \cdot \log \frac{K_{X(B)}}{K_{0(B)}} \quad 5-4a$$

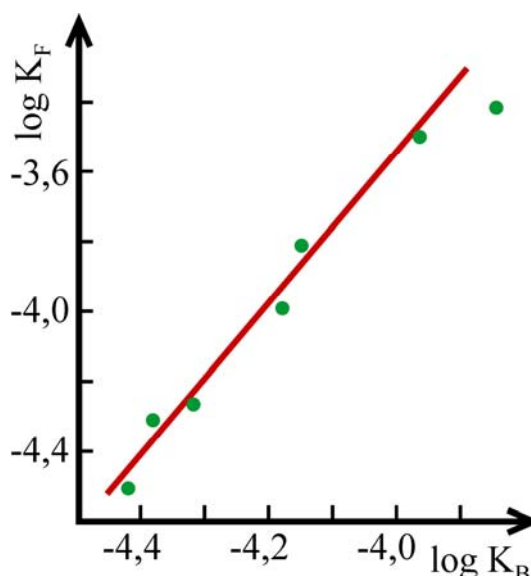
oraz

$$\log k_X - \log k_0 = \rho \cdot (\log K_{X(B)} - \log K_{0(B)}) \quad 5-5$$

$$\log \frac{k_X}{k_0} = \rho \cdot \log \frac{K_{X(B)}}{K_{0(B)}} \quad 5-5a$$

Zatem można oczekiwać proporcjonalności między względną reaktywnością związków aromatycznych z różnymi podstawnikami (X) w położeniu meta i para a względną stałą dysocjacji odpowiednio podstawionego kwasu benzoowego.

Dla przykładu, rys. 5.1 ilustruje liniową zależność między stałymi dysocjacji otrzymanymi dla kwasu benzoowego ($Y = C_6H_5COOH$, K_B) i kwasu fenylooctowego ($Y = C_6H_5CH_2COOH$, K_F), z jednakowymi podstawnikami ($X = NH_2, NO_2, CH_3$) w położeniu meta w stosunku do grupy kwasowej.



Rys.5.1 Zależność między stałą dysocjacji pochodnych kwasu fenylooctowego (K_F) i kwasu benzoowego (K_B) z różnymi podstawnikami w położeniu meta w pierścieniu benzenowym

Jak wiadomo, logarytm stałej równowagi reakcji odwracalnej jest określony przez standardową entalpię swobodną tej reakcji $\Delta_r G_i^\ominus$ [6]

$$\log K_i = -\Delta_r G_i^\ominus / 2,303RT \quad 5-6$$

a logarytm stałej szybkości każdej reakcji jest funkcją entalpii swobodnej aktywacji ΔG_i^\ddagger (równanie Eyringa, 3-8):

$$\log k_i = \log \frac{kT}{h} - \Delta_r G_i^\ddagger / 2,303RT \quad 5-6a$$

Zatem zależności Hammeta opisane równaniami 5-1 i 5-2 oraz 5-4 i 5-5 są wyrazem równoległego wpływu wywieranego przez podstawniki na wartość standardowej entalpii swobodnej $\Delta_r G_i^\ominus$ reakcji wzorcowej: $\Delta_r G_i^\ominus$ i entalpii swobodnej aktywacji ΔG_i^\ddagger w seriach reakcji przebiegających z udziałem meta- i para- podstawionych związków aromatycznych o różnych centrach reakcyjnych (Y):

$$\Delta_r G_i^\ddagger = A \cdot \Delta_r G_i^\ominus + B \quad 5-7$$

Stąd też korelacje typu Hammeta określane są mianem liniowych relacji entalpii swobodnej.

Wartości stałych σ_X dla niektórych podstawników w położeniach meta i para w pierścieniu benzenowym zestawione są w tabeli 5.1.

Tab. 5.1. Stałe σ_X dla niektórych podstawników [1, 3]

podstawnik	stała podstawnika	
	σ_X	
	położenie meta	położenie para
NH ₂	-0,14	-0,38
CH ₃	-0,07	-0,15
H	0	0
OH	0,04	-0,13
Cl	+0,37	+0,27
COCH ₃	+0,34	+0,46
NO ₂	+0,70	+0,82

Jak już wiemy, **wartość i znak stałej σ_X z równania Hammetta informuje o wpływie podstawnika (X) na gęstość elektronową w centrum reakcyjnym (Y)**. Elektroakceptorowemu charakterowi podstawnika odpowiada dodatnia wartość σ_X . Wynika to stąd, że zastąpienie atomu wodoru w pierścieniu benzenowym przez grupę przyciągającą elektrony (np. NO₂, Cl), powodujące zmniejszenie gęstości elektronów w centrum aktywnym cząsteczki, ułatwia oderwanie protonu i prowadzi do zwiększenia stałej dysocjacji podstawionego kwasu. Im silniejszy jest charakter elektroakceptorowy podstawnika tym bardziej dodatnia jest wartość σ_X . Natomiast podstawniki elektronodonorowe (CH₃, NH₂) charakteryzują się ujemną wartością σ_X , gdyż zwiększają gęstość elektronów w centrum aktywnym cząsteczki i tym samym utrudniają oderwanie protonu od grupy karboksylowej. Konsekwencją jest zmniejszenie wartości stałej dysocjacji kwasu zawierającego podstawnik (K_X) w stosunku do stałej dysocjacji kwasu niepodstawionego (K_0)

Z kolei **wielkość i znak stałej reakcji (ρ) podaje informację o wrażliwości reakcji na zmiany gęstości elektronowej w centrum reakcyjnym** w obecności podstawników elektronodonorowych lub elektroakceptorowych w pierścieniu benzenowym. Duża bezwzględna wartość ρ oznacza wysoką czułość reakcji na wpływ podstawników. Znak dodatni stałej ρ oznacza, że zwiększeniu szybkości lub stałej równowagi reakcji sprzyja zmniejszenie gęstości elektronowej w centrum reakcyjnym. Jest to charakterystyczne np. dla wszystkich reakcji nukleofilowych.

Natomiast znak ujemny ρ informuje o zwiększaniu wartości stałej równowagi lub przyspieszeniu reakcji wskutek zwiększenia gęstości elektronowej w centrum reakcyjnym, w obecności podstawników elektronodonorowych. Dotyczy to np. reakcji przyłączenia protonu do grupy NH_2 w aminach aromatycznych, a także wszystkich reakcji elektrofilowego podstawienia pierścienia aromatycznego (bromowanie, nitrowanie). Wartość ρ zależy między innymi od skuteczności przenoszenia efektu podstawników do centrum reakcji. W miarę oddalania się podstawników od centrum reakcji ρ zawsze maleje. Przykłady wartości stałych reakcji zamieszczone są w tabeli 5.2

Tab. 5.2. Stałe ρ dla niektórych reakcji [1, 3].

Reakcja	ρ
$\text{XC}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{48\% \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}, 30^\circ \text{C}} \text{XC}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH} + \text{HCl}$	-5,1
$\text{XC}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{HCN} \xleftarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, 95\%} \text{XC}_2\text{H}_5\text{OCH(OH)CN}$	-1,5
$\text{XC}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+, 60\% \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}, 100^\circ \text{C}} \text{XC}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	+0,14
$\text{XC}_6\text{H}_5\text{COOH} \xleftarrow{\text{H}_2\text{O}, 25^\circ \text{C}} \text{XC}_2\text{H}_5\text{COO}^- + \text{H}^+$	+1
$\text{XC}_6\text{H}_5\text{OH} \xleftarrow{\text{H}_2\text{O}, 25^\circ \text{C}} \text{XC}_2\text{H}_5\text{O}^- + \text{H}^+$	+2,1
$\text{XC}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{OH}^- \xrightarrow{85\% \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}, 30^\circ \text{C}} \text{XC}_6\text{H}_5\text{COO}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	+2,4

Celem ustalenia wartości stałej ρ dla danego typu reakcji wyznacza się stałe równowagi (lub stałe szybkości reakcji) dla wybranej klasy związków zawierających różne podstawniki przy zachowaniu stałych warunków reakcji (temperatura, stężenie itp.).

5.2. Korelacja Brönsteda.

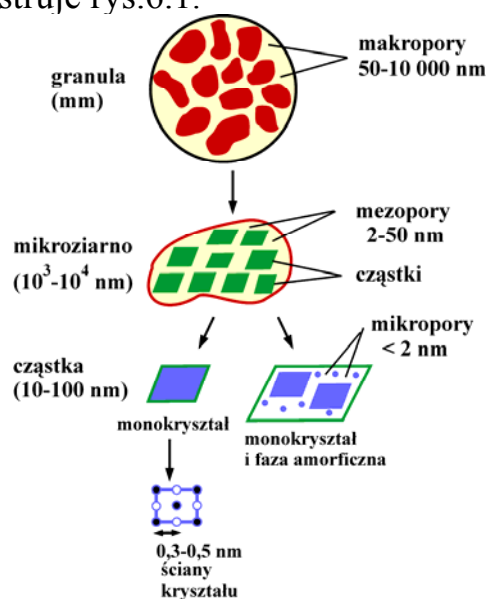
Do liniowych korelacji energii swobodnej należy korelacja Brönsteda dla reakcji katalizowanych kwasami

$$\log k = \rho \log K_{\text{kw}} \quad 5-8$$

gdzie k jest stałą szybkości reakcji katalizowanej przez kwas o stałej dysocjacji K_{kw} będącej miarą zdolności kwasu do oddawania protonu. Im łatwiej donor może przekazać protony, tym jest lepszym katalizatorem. Równanie 5-8 znajduje także zastosowanie do reakcji katalizowanych przez zasady. Wtedy w równaniu tym występuje stała dysocjacji kwasu sprzężonego z zasadą.

6. Kataliza heterogeniczna.

Heterogeniczne reakcje katalityczne w układzie ciało stałe (katalizator) - gaz lub ciecz (substraty i produkty) stanowią podstawę szeregu procesów przemysłowych (np. synteza amoniaku, utlenianie SO_2 do SO_3 , utlenianie i redukcja węglowodorów, kraking, synteza Fischera-Tropscha). Rolę katalizatorów pełnią jedno- lub wielofazowe układy substancji w stanie stałym, w skład których mogą wchodzić zarówno pierwiastki, np. czyste metale (często z grupy VIII, VIB, VIIB i IB) jak i ich stopy oraz związki chemiczne: tlenki, siarczki, kwasy czy kompleksy metaloorganiczne. *W złożonych procesach, składających się z szeregu reakcji, poszczególne składniki katalizatora mogą być aktywne w różnych etapach procesu (katalizatory wielofunkcyjne). Niekiedy oddziaływanie między składnikami katalizatora powoduje znaczne zwiększenie aktywności katalitycznej układu w porównaniu z aktywnością poszczególnych składników (tzw. efekt synergetyczny).* Zjawisko to występuje np. w reakcji utleniania alkoholi, aldehydów i kwasów alifatycznych w układzie Pt-Au, Pt-Pb, Pt-Ru. Z kolei rola niektórych nieaktywnych katalitycznie składników nazywanych nośnikami (tlenków nieorganicznych lub polimerów organicznych) ogranicza się do wpływu na teksturę katalizatora i zwiększenie powierzchni substancji aktywnej katalitycznie. O właściwościach katalizatorów obok ich natury chemicznej decyduje stopień rozwinięcia powierzchni oraz struktura przestrzenna. W zależności od przeznaczenia stosowane są różne katalizatory pod różnymi postaciami. Badania podstawowe prowadzone są często na katalizatorach monokrystalicznych lub przy użyciu cienkich warstw o dokładnie znanym składzie i strukturze, a katalizatory przemysłowe mają formę granuli, siatek lub gąbek. Budowę granuli katalizatora będącej aglomeratem mikroziaren i cząstek monokrystalicznych o różnym rozkładzie atomów lub jonów, pomiędzy którymi znajdują się makropory, mezopory względnie mikropory ilustruje rys.6.1.



Rys.6.1. Schemat budowy granuli katalizatora (według [7]).

Charakteryzując katalizator określa się jego strukturę, a więc rodzaj i rozkład atomów względnie jonów na powierzchni oraz w objętości katalizatora, a także teksturę, to jest geometrię cząstek, rozmiar i rozkładu porów między ziarnami (granulami) i mikro-ziarnami.

Obserwacja znacznego spadku aktywności katalitycznej katalizatorów heterogenicznych w obecności niewielkich ilości trucizn, wystarczających do pokrycia jedynie ułamka całkowitej powierzchni katalizatora, stała się podstawą do wniosku, że *w reakcji katalitycznej uczestniczą tak zwane centra aktywne (atomy lub grupy atomów) na powierzchni katalizatora, które posiadają zdolność wiązania cząsteczek reagenta i pełnią funkcję pośrednika w przejściach elektronowych, typowych dla każdej reakcji chemicznej.* Ze względu na charakter chemiczny wyróżnia się powierzchniowe centra redoks oraz centra kwasowe i zasadowe (typu Brönsteda lub Lewisa). Niekiedy katalizator posiada na swojej powierzchni centra aktywne o różnym charakterze i w zależności od natury reagentów oraz warunków reakcji katalitycznej (temperatura, ciśnienie, stężenie, rozpuszczalnik) czynne mogą być poszczególne z nich. Na przykład jony metalu o zmiennej wartościowości na powierzchni związków metali przejściowych mogą działać jako centra redoks lub centra kwasowe Lewisa a jony tlenkowe O^{2-} jako centra zasadowe Lewisa. Ponadto cząsteczki wody zaadsorbowane na powierzchni katalizatorów tlenkowych są źródłem centrów kwasowych typu Brönsteda. I tak w reakcji utlenienia 1-butenu katalizowanej przez tlenek wanadu (V) powyżej 600 K czynne są centra redoks $V^{5+} - V^{4+}$, a w niskich temperaturach zachodzi izomeryzacja 1-butenu na centrach kwasowych typu Brönsteda. Nawet przy takiej samej naturze chemicznej centrów aktywnych mogą na nich przebiegać różne reakcje tego samego substratu, jeśli różne jest wzajemne ułożenie atomów tworzących centrum i ich liczba koordynacyjna. Na przykład powierzchnia platyny, na której dominuje płaszczyzna krystalograficzna 111 w obecności wodoru katalizuje przemianę 1-heptanu do benzenu, a przy dominacji płaszczyzn 100 i 110 katalizowana jest dysocjacja cząsteczek 1-heptanu połączona z uwodornieniem do propanu (tzw. hydrogenoliza).

6.1. Adsorpcja na granicy faz ciało stałe/ciecz i ciało stałe/gaz.

Wiadomo, że *warunkiem katalitycznego działania fazy stałej na reakcję zachodzącą z udziałem substratów dochodzących do powierzchni katalizatora z fazy gazowej lub ciekłej jest adsorpcja przynajmniej jednego z nich na powierzchni katalizatora.* Wynika stąd duże zainteresowanie procesami adsorpcji na granicy faz ciało stałe - gaz i ciało stałe – ciecz. Adsorpcja w tych układach polega na samorzutnym gromadzeniu się cząsteczek obecnych w fazie objętościowej (tak zwanego adsorbentu) na powierzchni fazy skondensowanej nazywanej adsorbentem. Jest to związane z istnieniem niezerównoważonych sił oddziaływań międzycząsteczkowych na powierzchni adsorbentu, która dzięki temu posiada nadmiar energii swobodnej w stosunku do głębi fazy stałej.

Jakościowa charakterystyka adsorbentu na powierzchni ciał stałych polega na identyfikacji jego struktury oraz natury wiązania z adsorbentem i tym samym na ustaleniu typu adsorpcji. W charakterystyce ilościowej istotne jest określenie równowagowego stężenia powierzchniowego adsorbentu w funkcji stężenia lub ciśnienia fazy objętościowej, szybkości adsorpcji oraz efektu energetycznego towarzyszącego procesowi adsorpcji.

Miarą ilości substancji nagromadzonej na granicy faz jest jej stężenie powierzchniowe ($\Gamma = n/S$ [mol m⁻² lub mol cm⁻²]), **określone przez liczbę moli adsorbentu na jednostkowej powierzchni adsorbentu. W przypadku katalizatorów porowatych, odnosi się często liczbę moli cząsteczek substancji zaadsorbowanej (n) do masy adsorbentu (m) określając tym samym liczbę moli adsorbentu przypadającą na jednostkową masę adsorbentu** ($a = n/m$ [mol kg⁻¹ lub mol g⁻¹]). Jeżeli znana jest powierzchnia właściwa adsorbentu, czyli powierzchnia jednostki jego masy (określona przez stosunek powierzchni całkowitej do całkowitej masy adsorbentu, $S_{wt} = S/m$ [m² kg⁻¹ lub m² g⁻¹]), to po wyznaczeniu jednej z wymienionych wielkości łatwo można obliczyć pozostałą, korzystając z zależności:

$$\Gamma = \frac{n}{S} = \frac{\frac{n}{m}}{\frac{S}{m}} = \frac{a}{S_{wt}} \quad 6-1$$

Alternatywnie, dla układu ciało stałe - gaz podawana jest objętość substancji zaadsorbowanej przez jednostkową masę adsorbentu o określonej powierzchni właściwej.

Uniwersalną wielkością jest **stopień pokrycia powierzchni adsorbentu przez adsorbat zdefiniowany wzorami:**

$$\Theta = \Gamma / \Gamma_{maks} \quad 6-2a$$

lub $\Theta = n / n_{maks} \quad 6-2 b$

lub $\Theta = V / V_{maks} \quad 6-2c$

gdzie Γ_{maks} to maksymalne stężenie powierzchniowe substancji zaadsorbowanej na jednostkowej powierzchni adsorbentu, n_{maks} maksymalna liczba zaadsorbowanych cząsteczek przy obsadzeniu wszystkich centrów adsorbentu, V_{maks} objętość zaadsorbowanego gazu przy której następuje pokrycie powierzchni monowarstwą. Zgodnie z definicją $0 \leq \Theta \leq 1$.

Przy uwzględnieniu charakteru oddziaływań między adsorbentem i adsorbentem wyróżnia się odwracalną adsorpcję fizyczną, tzw. fizysorpcję i adsorpcję chemiczną, tzw. chemisorpcję. Przy adsorpcji fizycznej między cząsteczkami adsorbentu i adsorbentem czynne są siły oddziaływań typu van der Waalsa (między dipolami trwałymi i indukowanymi, między jonami lub grupami niosącymi ładunek a dipolami oraz wiązania wodorowe).

Wobec znacznego zasięgu sił van der Waalsa na monowarstwie cząsteczek związanych z powierzchnią może zachodzić adsorpcja kolejnych cząsteczek adsorbatu, co prowadzi do wytworzenia tzw. poliwarstwy. Adsorpcja fizyczna jest zawsze procesem odwracalnym; zazwyczaj szybko ustala się równowaga między szybkością adsorpcji i desorpcji. Granicą fizysorpcji jest kondensacja pary nasyconej adsorbowanej substancji.

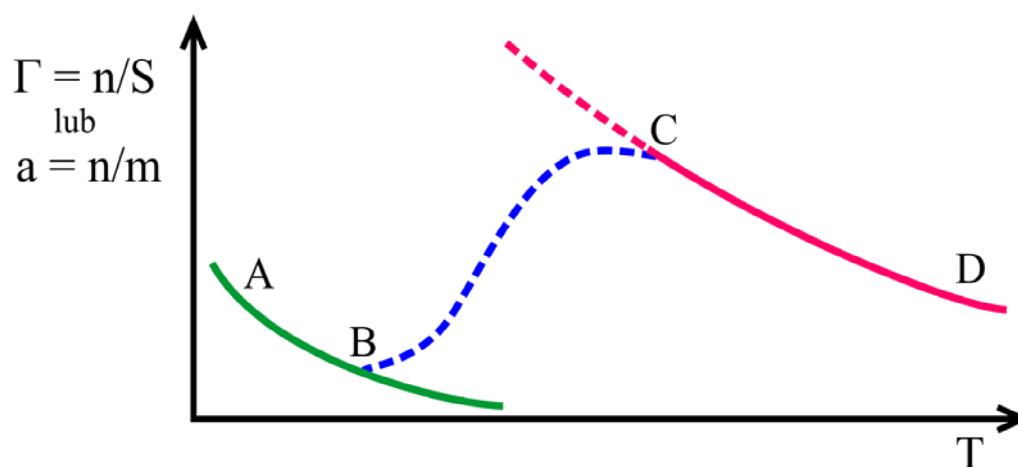
Z kolei w procesie chemisorpcji dochodzi do tworzenia wiązań chemicznych między adsorbatem i adsorbentem. Rolę centrów adsorpcji pełnią atomy i cząsteczki na różnych płaszczyznach krystalograficznych, defekty sieciowe lub granice faz, jeżeli mamy do czynienia ze złożonymi adsorbentami. Zasięg wiązań chemicznych jest ograniczony do rozmiarów cząsteczek lub atomów. Tak więc, na powierzchni adsorbentu może maksymalnie zaadsorbować się jedynie taka ilość cząsteczek adsorbatu, która odpowiada pokryciu powierzchni jedną jego warstwą (monowarstwą, warstwą monomolekularną). Podczas tworzenia wiązań w procesie chemisorpcji następuje częściowe lub całkowite przejście elektronów między substancją ulegającą adsorpcji a adsorbentem. Tłumaczy to między innymi zmiany takich właściwości adsorbentu jak potencjał powierzchni, przewodnictwo elektryczne, praca wyjścia elektronu. Stąd też chemisorpcja w większości przypadków ma charakter nieodwracalny a przeprowadzenie desorpcji staje się możliwe dopiero po podwyższeniu temperatury, obniżeniu ciśnienia lub stężenia substancji ulegającej adsorpcji, względnie w wyniku utleniania lub redukcji adsorbatu. Jeżeli podczas chemisorpcji następuje rozerwanie niektórych wiązań w adsorbowanej cząsteczce to mówimy o chemisorpcji dysocjacyjnej – jest to proces nieodwracalny.

Jako procesowi samorzutnemu, zarówno adsorpcji fizycznej jak i chemicznej towarzyszy zmniejszenie energii swobodnej (przy $V = \text{const}$) lub entalpii swobodnej (przy $p = \text{const}$) układu substancja adsorbowana - adsorbent. Zwykle też maleje entropia, gdyż swobodne cząsteczki adsorbatu po związaniu na powierzchni adsorbentu tracą przynajmniej częściowo stopnie swobody translacji, jakkolwiek niekiedy możliwe jest przemieszczanie się cząsteczek zaadsorbowanych na powierzchni. Z równania Gibbsa-Helmholtza $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ wynika więc, że **adsorpcja jest procesem egzoenergetycznym**, $\Delta H_{\text{ads}} < 0$, czyli towarzyszy jej wydzielanie ciepła. Proces odwrotny - desorpcja adsorbatu z powierzchni adsorbentu do fazy gazowej lub ciekłej jest natomiast procesem endoenergetycznym, $\Delta H_{\text{des}} > 0$.

Efekt cieplny adsorpcji fizycznej jest na ogół rzędu kilku lub kilkunastu kJ na mol adsorbatu (rzadko osiąga wartość -40 kJ/mol). W rezultacie adsorpcja fizyczna zachodzi w stosunkowo niskich temperaturach (np gazy adsorbują się już w temperaturze zbliżonej do temperatury ich skraplania). Natomiast entalpia chemisorpcji osiąga wartość zbliżoną do energii wiązań kowalencyjnych i reakcji chemicznych; większą od -80 kJ/mol i niekiedy osiąga wartość kilkuset kJ/mol.

Chemisorpcja może zachodzić w szerokim zakresie temperatur, przy czym w różnych przedziałach temperatury mogą istnieć różne formy chemisorpcyjne ulegające przemianom do różnych produktów. Na przykład podczas chemisorpcji tlenu na tlenkach metali przejściowych powyżej $T = 600\text{K}$ z części jego cząsteczek tworzy się jonorodnik O^- , podczas gdy w niskich temperaturach identyfikowana jest cząsteczka obdarzona ładunkiem ujemnym O_2^- . Z kolei przy desorpcji propenu zaadsorbowanego w obecności tlenu na molibdenianie kobaltu w temperaturze niższej od 500K przechodzi do fazy gazowej akroleina, a w wyższych temperaturach desorbuje CO_2 [7].

Konsekwencją egzoenergetycznego charakteru zarówno adsorpcji fizycznej jak i chemisorpcji jest zmniejszanie się ilości zaadsorbowanej substancji w miarę wzrostu temperatury przy zachowaniu stałych pozostałych parametrów, ciśnienia i stężenia molowego fazy objętościowej. Eksperymentalnie określana zależność ilości zaadsorbowanej substancji od temperatury przy $p = \text{const}$, tak zwana izobara adsorpcji, ma złożony przebieg (rys. 6.2). Wynika to stąd, iż adsorpcja fizyczna i chemisorpcja zachodzą w różnych zakresach temperatury i zatem każdą z nich opisuje inna izobara. W niskich temperaturach dominującym procesem jest zachodząca szybko adsorpcja fizyczna. Zmniejszanie się ilości substancji zaadsorbowanej siłami fizycznymi przy wzroście temperatury odzwierciedla krzywa AB. Natomiast chemisorpcja, będąc procesem aktywowanym, zachodzi z mierzalną szybkością dopiero powyżej pewnej określonej temperatury. Rozpoczęcie się procesu chemisorpcji przejawia się we wzroście całkowitej ilości zaadsorbowanej substancji (krzywa BC). Jednak początkowo szybkość chemisorpcji jest jeszcze zbyt mała, aby układ mógł osiągnąć stan równowagi w czasie trwania eksperymentu. Stan ten jest osiągany przy charakterystycznej dla danego układu temperaturze (punkt maksimum na krzywej Γ od T), po czym ilość chemisorbowanej substancji maleje przy dalszym wzroście temperatury (izobara chemisorpcji CD).

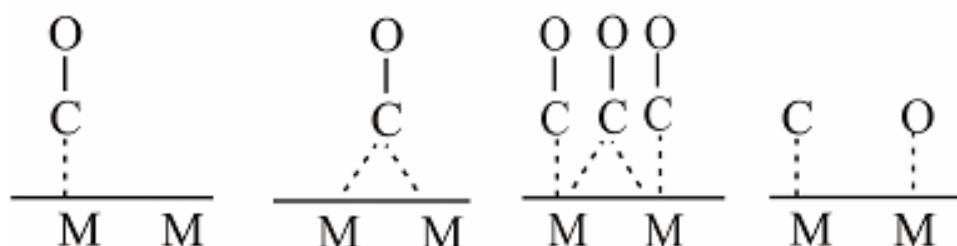


Rys. 6.2. Wpływ temperatury na stężenie powierzchniowe adsorbentu ($\Gamma = n/S$) lub liczby moli substancji zaadsorbowanej przez jednostkową masę adsorbentu przy adsorpcji fizycznej (izobara A-B) i chemicznej (izobara C-D).

Niekiedy, w szczególności przy dysocjacyjnej chemisorpcji zmniejszenie entropii układu nie jest oczywiste, zwłaszcza w wyższych temperaturach, kiedy chemisorbowane cząsteczki mogą mieć wystarczającą energię do pokonania sił oddziaływania chemicznego z adsorbentem i do przemieszczania się między centrami aktywnymi. Dopiero jednak wtedy, kiedy człon $T\Delta S$ byłby większy liczbowo od zmiany entalpii swobodnej ΔG , chemisorpcji musiałoby towarzyszyć pochłanianie ciepła przez układ ($\Delta H < 0$).

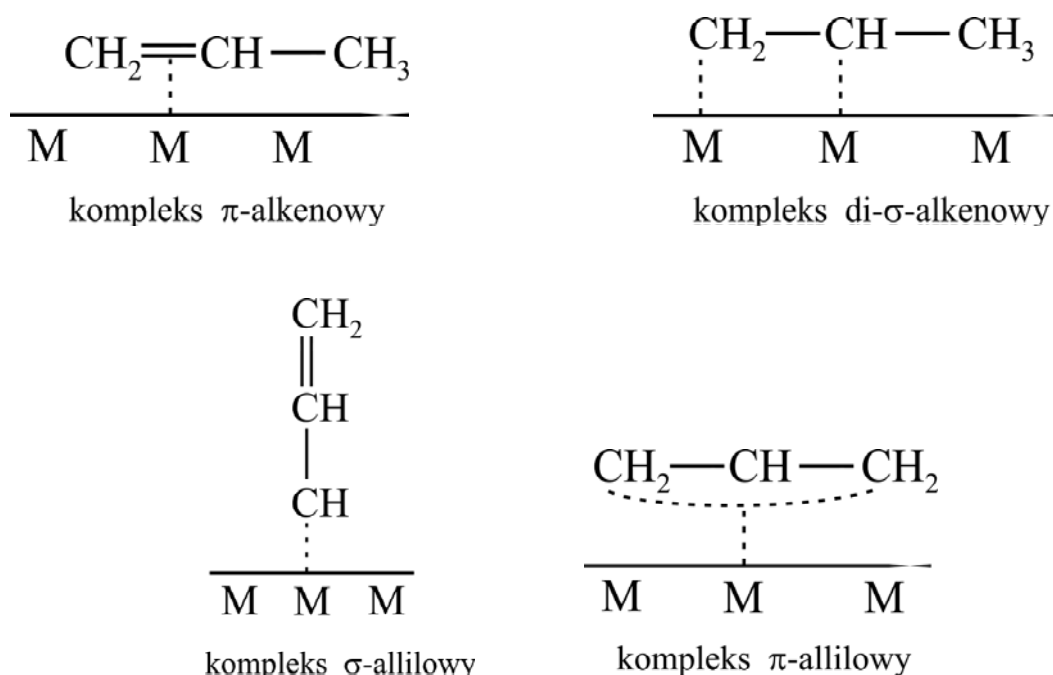
Polikrystaliczność faz stałych pociąga za sobą niejednorodność strukturalną i energetyczną powierzchni, a zatem i występowanie centrów adsorpcji o różnych właściwościach i aktywności w zależności od rodzaju atomów powierzchniowych, ich wzajemnego ułożenia i budowy elektronowej. W rezultacie ta sama cząsteczka adsorbentu może być w różny sposób zorientowana w stosunku do powierzchni i związana z atomami powierzchniowymi wiązaniami różnego typu (jonowego, kowalencyjnego lub koordynacyjnego). Konsekwencją jest tworzenie się niekiedy szerokiej gamy różnych adsorbatów.

Przy zastosowaniu takich technik eksperymentalnych jak skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM), spektroskopia elektronowa Augera (AES) dyfrakcja powolnych elektronów (LEED) skaningowa mikroskopia tunelowa (STM) możliwe jest uzyskanie szerokiej informacji o strukturze powierzchni ciała stałego w skali atomowej [8, 10]. Ponadto spektrometria Ramana i FTIR oraz spektrometria mas pozwalają na identyfikację struktury adsorbatów. I tak, w widmach w podczerwieni otrzymanych podczas adsorpcji tlenku węgla na katalizatorach metalicznych grupy VIII i na tlenkach tych metali, także w układach elektrochemicznych, stwierdzono występowanie liniowego i mostkowego kompleksu powierzchniowego CO_{ads} obok zaadsorbowanych atomów węgla i tlenu tworzących się w wyniku jego dysocjacji (rys. 6.3).



Rys.6.3. Struktury kompleksów adsorpcyjnych CO na powierzchni metali grupy VIII [7].

Różne kompleksy powierzchniowe zostały zidentyfikowane między innymi przy adsorpcji węglowodorów nienasyconych na Pt i Au w nieobecności tlenu [9]. Na przykład oddziaływanie elektronów π propenu z powierzchniowymi atomami metalu prowadzi do utworzenia kompleksów π - i di- σ -alkenowych obok kompleksów π - i σ -allilowych powstających w wyniku dysocjacyjnej chemisorpcji (rys. 6.4) a także całego szeregu cząstek powstających w wyniku wewnętrznych przegrupowań i postępującej dehydrogenacji. Jak stwierdzono, z faktem tym związana jest różnorodność produktów elektrochemicznego utleniania propenu. Kompleks π -alkenowy i π -allilowy utlenia się całkowicie do CO_2 . Natomiast z propenu zaadsorbowanego w postaci kompleksu σ - i π -allilowego podczas utleniania tworzy się akroleina. W obecności tlenu adsorbat propenowy może składać się z różnych fragmentarycznych cząstek o stechiometrii: $\text{C}_2\text{H}_x\text{O}_2$ ($x = 2 - 4$) i $\text{C}_2\text{H}_x\text{O}$ ($x = 1$ do 3) jak również CH_xO ($x = 1 - 2$). W układach elektrochemicznych na ilość i naturę adsorbentu wywiera silny wpływ potencjał elektrody.



Rys. 6.4. Struktury kompleksów adsorpcyjnych propenu na platynie i złocie [9].

Warunkiem wysokiej selektywności katalizatora jest występowanie na jego powierzchni form chemisorpcyjnych tylko jednego typu.

Niektóre kompleksy adsorpcyjne zostają tak silnie związane z powierzchnią katalizatora, że pełnią rolę trucizny lub inhibitora. Przy adsorpcji alkenów w nieobecności tlenu może to być np. etylidyna ($\equiv\text{C}-\text{CH}_3$), etylidena ($=\text{CH}-\text{CH}_3$), propylidyna ($\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) i propylidena ($=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) itd., a w obecności tlenu zaadsorbowany tlenek węgla i cząstki typu $\text{C}_y\text{H}_x\text{O}$.

6.1.1. Izotermy adsorpcji.

Stan równowagi (dynamicznej) między cząsteczkami zaadsorbowanymi na powierzchni fazy stałej a cząsteczkami znajdującymi się w fazie gazowej lub ciekłej jest zależny od temperatury, stężenia lub ciśnienia oraz natury chemicznej adsorbentu i adsorbentu. Charakteryzuje się go najczęściej przez wyznaczenie izoterm adsorpcji (przy $T = \text{const}$), podających zależność między liczbą moli zaadsorbowanej substancji odniesioną do jednostkowej powierzchni ($\Gamma = n/S$) lub jednostkowej masy adsorbentu ($a = n/m$) i jej ciśnieniem (p) lub stężeniem (c) w fazie objętościowej: $\Gamma = f(p \text{ lub } c)_T$ oraz $a = n/m = f(p \text{ lub } c)_T$. Izotermy adsorpcji przedstawiane są też w postaci zależności stopnia pokrycia adsorbentu przez zaadsorbowaną substancję względnie w postaci zależności objętości gazu adsorbującego się w jednostce masy adsorbentu od jego stężenia lub ciśnienia w fazie objętościowej, $\Theta = f(p \text{ lub } c)_T$ lub $V = f(p \text{ lub } c)_T$.

Wyznacza się też izobary adsorpcji, opisujące zależność ilości moli zaadsorbowanej substancji od temperatury przy jej stałym ciśnieniu lub stężeniu w fazie objętościowej, $\Gamma = f(T)_{p \text{ lub } c = \text{const}}$ - patrz rys. 6.2. Niekiedy, dla układów ciało stałe-gaz określa się izosterę adsorpcji, czyli zależność ciśnienia równowagowego od temperatury przy stałej objętości lub ilości zaadsorbowanej substancji, $p = f(T)_{V \text{ lub } n = \text{const}}$.

6.1.1.1. Izoterma Langmuira.

Jedno z pierwszych i najbardziej znanych równań izotermy adsorpcji opisującej przebieg zależności ilości zaadsorbowanej substancji od stężenia (lub ciśnienia) przy $T = \text{const}$ pochodzi od Langmuira, który przyjął następujące założenia:

- zaadsorbowane cząsteczki są zlokalizowane w centrach aktywnych, pokrywają adsorbent jedną warstwą (monomolekularną) i nie oddziałują między sobą,
- powierzchnia adsorbentu jest jednorodna energetycznie, czyli energia zaadsorbowanej cząstki jest taka sama we wszystkich centrach adsorpcji i obecność innych zaadsorbowanych cząstek na sąsiednich centrach adsorpcyjnych nie powoduje jej zmiany,
- adsorpcja jest procesem odwracalnym, między cząsteczkami substancji adsorbującej się, z fazy ciekłej lub gazowej (o stężeniu c lub ciśnieniu p) i zaadsorbowanymi w warstwie powierzchniowej adsorbentu ustala się równowaga dynamiczna, czyli szybkość adsorpcji i desorpcji cząstek adsorbentu są sobie równe.

Według modelu Langmuira szybkość adsorpcji każdej substancji na wolnych miejscach powierzchni r_{ads} jest proporcjonalna do liczby jej cząsteczek zderzających się z powierzchnią adsorbentu, a więc do wartości jej stężenia (c) w fazie ciekłej lub ciśnienia (p) w fazie gazowej oraz do ułamka powierzchni adsorbentu nie pokrytej przez adsorbat ($1-\Theta$), czyli do wolnej powierzchni:

$$r_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} (1 - \Theta) c \quad \text{lub} \quad r_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} (1 - \Theta) p \quad 6-3$$

Współczynnikiem proporcjonalności jest stała szybkości adsorpcji (k_{ads}), zależna od temperatury i zdefiniowana przez wyrażenie będące analogiem równania Eyringa:

$$k_{ads} = k_{ads}^0 \exp(-\Delta H_{ads}^\ddagger / RT) \quad 6-3a$$

gdzie ΔH_{ads}^\ddagger to entalpia aktywacji adsorpcji, k_{ads}^0 – stała szybkości adsorpcji przy $T = 298 \text{ K}$.

Z kolei szybkość desorpcji (r_{des}) jest zależna jedynie do ułamka powierzchni zajętej przez adsorbat, Θ :

$$r_{des} = k_{des} \Theta \quad 6-4$$

przy czym stała szybkości desorpcji (k_{des}) zdefiniowana jest przez wyrażenie:

$$k_{des} = k_{des}^0 \exp(-\Delta H_{des}^\ddagger / RT) \quad 6-4a$$

gdzie ΔH_{des}^\ddagger to entalpia aktywacji desorpcji, k_{des}^0 – stała szybkości desorpcji przy $T = 298 \text{ K}$

Osiągnięcie stanu równowagi (dynamicznej) w układzie adsorbent-adsorbat w warunkach izotermicznych, przy $c = \text{const}$ lub $p = \text{const}$ następuje po zrównaniu obu szybkości, adsorpcji i desorpcji: $r_{ads} = r_{des}$

$$\text{czyli: } k_{ads}(1 - \Theta)c = k_{des} \Theta \quad \text{lub} \quad k_{ads}(1 - \Theta)p = k_{des} \Theta \quad 6-5$$

Stąd po przekształceniu wynika wyrażenie opisujące ułamek powierzchni adsorbentu pokryty cząstkami adsorbentu w stanie równowagi, nazywane izotermą adsorpcji Langmuira:

$$\Theta = \frac{k_{ads}c}{k_{des} + k_{ads}c} = \frac{(k_{ads}/k_{des})c}{1 + (k_{ads}/k_{des})c} = \frac{K_{ads}c}{1 + K_{ads}c} \quad 6-6a$$

$$\text{lub} \quad \Theta = \frac{k_{ads}p}{k_{des} + k_{ads}p} = \frac{(k_{ads}/k_{des})p}{1 + (k_{ads}/k_{des})p} = \frac{K_{ads}p}{1 + K_{ads}p} \quad 6-6b$$

$$\text{oraz} \quad \frac{\Theta}{1 - \Theta} = \frac{k_{ads}}{k_{des}} c = K_{ads}c \quad 6-7a$$

$$\text{lub} \quad \frac{\Theta}{1 - \Theta} = \frac{k_{ads}}{k_{des}} p = K_{ads}p \quad 6-7b$$

Zauważamy, że stosunek stałej szybkości adsorpcji do stałej szybkości desorpcji jest równy stałej równowagi adsorpcji $K_{ads} = k_{ads}/k_{des}$, często w literaturze oznaczanej też symbolem b lub B . Biorąc pod uwagę wzory opisujące temperaturową zależność stałych szybkości adsorpcji i desorpcji (6-3a i 6-4a) otrzymujemy:

$$K_{ads} = \frac{k_{ads}}{k_{des}} = K_{ads}^0 \exp[-(\Delta H_{ads}^\ddagger - \Delta H_{des}^\ddagger) / RT] = K_{ads}^0 \exp(-\Delta H_{ads} / RT) \quad 6-8$$

gdzie K_{ads}^0 to stała równowagi adsorpcji przy $T = 298 \text{ K}$

Jak widać, istotnym parametrem określającym wartość stałej równowagi adsorpcji przy $T = \text{const}$ jest entalpia (ciepło) adsorpcji ($\Delta H_{\text{ads}} = Q_{\text{ads}}$) równa różnicy między entalpiami aktywacji adsorpcji ($\Delta H_{\text{ads}}^{\neq}$) i desorpcji ($\Delta H_{\text{des}}^{\neq}$):

$$\Delta H_{\text{ads}} = \Delta H_{\text{ads}}^{\neq} - \Delta H_{\text{des}}^{\neq} \quad 6-9$$

Korzystając z równania izobary van't Hoffa [6], na podstawie temperaturowej zależności K_{ads} można wyznaczyć izosteryczne ciepło (entalpię) adsorpcji przy $p = \text{const}$

$$\ln \frac{K_{\text{ads}(T_2)}}{K_{\text{ads}(T_1)}} = \frac{\Delta H_{\text{ads}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\Delta H_{\text{ads}}}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad 6-10$$

Przy uwzględnieniu definicji stopnia pokrycia powierzchni (Θ – wzory 6-2a do 6-2c), izoterma Langmuira (6-6a i 6.6-b) przyjmuje kolejne postaci wiążące równowagowe stężenie powierzchniowe lub liczbę moli względnie objętość adsorbentu z wartością jego stężenia lub ciśnienia odpowiednio w fazie ciekłej lub gazowej (przy $T = \text{const}$):

$$\Gamma = \Gamma_{\text{max}} \frac{K_{\text{ads}} c}{1 + K_{\text{ads}} c} \quad \text{i} \quad \Gamma = \Gamma_{\text{max}} \frac{K_{\text{ads}} p}{1 + K_{\text{ads}} p} \quad 6-11a$$

$$a = a_{\text{max}} \frac{K_{\text{ads}} c}{1 + K_{\text{ads}} c} \quad \text{i} \quad a = a_{\text{max}} \frac{K_{\text{ads}} p}{1 + K_{\text{ads}} p} \quad 6-11b$$

$$V = V_{\text{max}} \frac{K_{\text{ads}} p}{1 + K_{\text{ads}} p} \quad 6-11c$$

Analiza równań izotermy Langmuira (6-6 i 6-11) wykazuje, że przy dużych wartościach c lub p ($K_{\text{ads}} c \gg 1$, $K_{\text{ads}} p \gg 1$) stężenie powierzchniowe adsorbentu osiąga wartość maksymalną (Γ_{max} , a_{max}), a stopień pokrycia powierzchni Θ staje się bliski jedności. Natomiast przy małych wartościach c lub p ($K_{\text{ads}} c \ll 1$, $K_{\text{ads}} p \ll 1$) występuje liniowa zależność odpowiednio między stopniem pokrycia powierzchni, stężeniem powierzchniowym, liczbą moli adsorbentu i objętością zaadsorbowanego gazu a stężeniem lub ciśnieniem fazy objętościowej, znana pod nazwą izotermy Henry'ego:

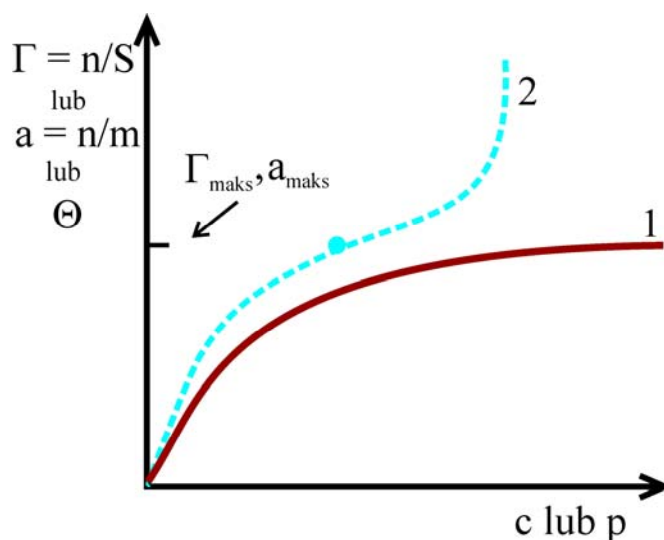
$$\Theta = K_{\text{ads}} c, \quad \Theta = K_{\text{ads}} p \quad 6-12a$$

$$\Gamma = \Gamma_{\text{max}} K_{\text{ads}} c \quad \text{lub} \quad \Gamma = \Gamma_{\text{max}} K_{\text{ads}} p \quad 6-12b$$

$$a = a_{\text{max}} K_{\text{ads}} c \quad \text{lub} \quad a = a_{\text{max}} K_{\text{ads}} p \quad 6-12c$$

$$V = V_{\text{max}} K_{\text{ads}} p \quad 6-12d$$

Graficznym obrazem równań 6-6 i 6-11 definiujących izotermę adsorpcji Langmuira jest krzywa (1) na rys.6.5.



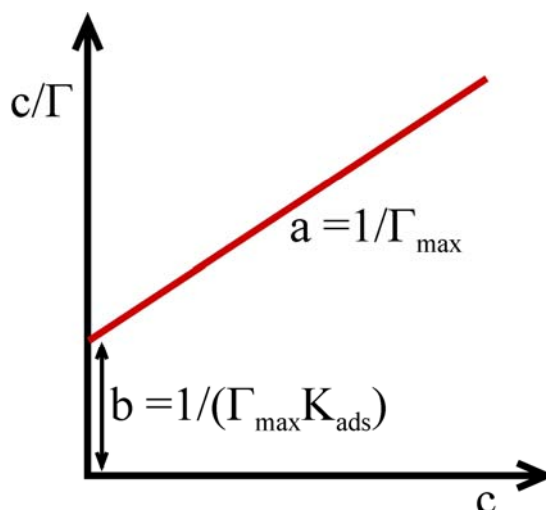
Rys. 6.5. Izotema adsorpcji Langmuira (1) w porównaniu z izotermą BET (2)

Po przedstawieniu równań 6-11 w formie odwrotności otrzymujemy zależności liniowe, stanowiące podstawę analizy danych doświadczalnych celem wyznaczenia wartości K_{ads} i Γ_{max} , a_{max} lub V_{max} . Na przykład z równania 6-11a otrzymujemy:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{max} K_{ads} c} + \frac{1}{\Gamma_{max}} \quad 6-13a$$

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{max} K_{ads}} + \frac{c}{\Gamma_{max}} \quad 6-13b$$

Jak widać na rys. 6.6, współczynnik kierunkowy zależności 6-13b jest równy odwrotności maksymalnego stężenia powierzchniowego adsorbentu, a następnie z wartości punktu przecięcia linii prostej z osią rzędnych oblicza się wartość K_{ads} .



Rys.6.6. Zależność c/Γ od c przy adsorpcji spełniającej izotermę Langmuira.

Po wyznaczeniu wartości maksymalnego stężenia powierzchniowego adsorbentu, $\Gamma_{\max} = (n_{\max} / S)[\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}]$ (na adsorbencie o znanej powierzchni), można obliczyć powierzchnię zajmowaną przez jedną zaadsorbowaną cząsteczkę:

$$S_{\text{cz}} = 1/(\Gamma_{\max} \cdot N_A) \text{m}^2 \quad 6-14$$

Ponadto znajomość maksymalnej liczby cząsteczek zaadsorbowanych przez jednostkową masę porowatego adsorbentu, $a_{\max} = n_{\max} / m [\text{mol g}^{-1}]$, pozwala na określenie jego powierzchni właściwej ($S_{\text{wł}}$), czyli powierzchni jednostkowej masy adsorbentu. Powierzchnia ta jest równa iloczynowi a_{\max} , liczby Avogadro i powierzchni zajmowanej przez jedną cząsteczkę adsorbentu.

$$S_{\text{wł}} [\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}] = a_{\max} \cdot N_A \cdot S_{\text{cz}} \quad 6-15$$

Wiadomo na przykład, że jedna cząsteczka azotu zajmuje powierzchnię $0,162 \text{ nm}^2 = 16,27 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$. Jeżeli więc wyznaczona doświadczalnie liczba moli azotu związanego na adsorbencie wynosi $10 \cdot 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$, to adsorbent ma powierzchnię $981 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$:

$$S_{\text{wł}} = 16,27 \cdot 10^{-20} [\text{m}^2] \cdot 6,023 \cdot 10^{23} [\text{mol}^{-1}] \cdot 10 \cdot 10^{-3} [\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}] = 981 [\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}].$$

W przypadku katalizatorów często ma miejsce chemisorpcja na dwóch centrach powierzchniowych połączona z dysocjacją cząsteczki. Szybkość takiego procesu jest proporcjonalna do kwadratu wolnej powierzchni: $r_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} c (1-\Theta)^2$ a szybkość desorpcji jest proporcjonalna do kwadratu stopnia pokrycia powierzchni: $r_{\text{des}} = k_{\text{des}} \Theta^2$. Ponieważ w stanie równowagi obie szybkości są równe: $k_{\text{ads}} c (1-\Theta)^2 = k_{\text{des}} \Theta^2$ to stąd:

$$\Theta = \frac{K_{\text{ads}}^{1/2} c^{1/2}}{1 + K_{\text{ads}}^{1/2} c^{1/2}} \quad 6-16$$

Przy niskich stężeniach (lub ciśnieniach), to jest dla $K_{\text{ads}}^{1/2} c^{1/2}$ i $K_{\text{ads}}^{1/2} p^{1/2} \ll 1$, stopień pokrycia powierzchni przez adsorbat jest proporcjonalny do pierwiastka kwadratowego ze stężenia (lub ciśnienia) fazy zawierającej substancję ulegającą adsorpcji: $\Theta = K_{\text{ads}}^{1/2} c^{1/2}$. Eksperymentalnie stwierdza się np. ułamkowy rząd reakcji przy połączonym z dysocjacyjną chemisorpcją elektrochemicznym utlenianiu metanolu na Pt.

W niektórych przypadkach adsorpcja zachodzi z mieszaniny substancji, z których jedna jest adsorbowana w większym stopniu niż inna. Na tej zasadzie zbudowany jest pochłaniacz maski gazowej wypełniony adsorbentem, który pochłania gazy bojowe lub przemysłowe, a przepuszcza powietrze. Przy jednoczesnej adsorpcji kilku substancji na tej samej powierzchni, model Langmuira prowadzi do następującego wyrażenia na pokrycie powierzchni

substancją X:

$$\Theta_x = \frac{K_x c_x}{1 + \sum K_i c_i + K_x c_x} \quad 6-17$$

6.1.1.2. Izoterma BET.

Badania różnych układów adsorbent – adsorbat doprowadziły do wniosku, że dane doświadczalne nie spełniają izoterm Langmuira wtedy, kiedy na powierzchni adsorbują się dwie, lub więcej warstw adsorbentu. Przy wielowarstwowej adsorpcji na porowatych powierzchniach, w warunkach izotermicznych, często otrzymuje się izotermę o sigmoidalnym kształcie (krzywa 2 na rys. 6.5), gdzie punkt przegięcia odpowiada utworzeniu monowarstwy, natomiast dalsza część izotermy związana jest z tworzeniem się poliwarstwy adsorbentu. Ten typ izotermy dobrze opisuje równanie, wyprowadzone dla układu gaz-ciało stałe przez Brunauera, Emmetta i Tellerera:

$$V = V_{\text{mon}} \frac{C \frac{p}{p^*}}{\left(1 - \frac{p}{p^*}\right) \left[1 + (C-1) \frac{p}{p^*}\right]} = V_{\text{mon}} \frac{Cp}{(p^* - p) \left[1 + (C-1) \frac{p}{p^*}\right]} \quad 6-18$$

i stosowane najczęściej w postaci liniowej dla p/p^* w zakresie od 0,05 do 0,3:

$$\frac{p}{V \cdot (p^* - p)} = \frac{1}{V_{\text{mon}} \cdot C} + \frac{C-1}{V_{\text{mon}} \cdot C} \cdot \frac{p}{p^*} \quad 6-19$$

gdzie: p - ciśnienie pod jakim w określonej masie adsorbentu adsorbuje się pewna objętość (V) gazu; p^* - prężność pary nasyconej nad adsorbentem przy maksymalnej objętości gazu zaadsorbowanego w jednostkowej masie adsorbentu, V_{mon} - objętość zaadsorbowanego gazu odpowiadająca pokryciu powierzchni monowarstwą, C - zależna od temperatury stała, która jest tym większa im większa jest różnica między entalpią adsorpcji gazu w pierwszej warstwie adsorbentu, ΔH_{ads} , a entalpią skroplenia (kondensacji), ΔH_{skr} :

$$C = \exp[(\Delta H_{\text{ads}} - \Delta H_{\text{skr}}) / RT] \quad 6-20$$

Parametry izotermi BET (C , V_{mon}) wyznaczone są na podstawie analizy danych doświadczalnych we współrzędnych równania 6-19 ($\frac{p}{V \cdot (p^ - p)}$) od*

$\frac{p}{p^*}$ (rys. 28.28 [10]). Nachylenie otrzymanej zależności w zakresie liniowym

określa $\frac{C-1}{V_{\text{mon}} \cdot C}$ zaś wartość $V_{\text{mon}} \cdot C$ wynika z punktu przecięcia z osią

rzędnych przy $\frac{p}{p^*} = 0$ (rozwiązuje się otrzymany układ równań). Alternatywnie

zamiast objętości (V [m^3 , cm^3]) gazu zaadsorbowanego w jednostkowej masie adsorbentu analizowana jest liczba moli (n) zaadsorbowanej substancji na jednostkowej masie adsorbentu (n/m), względnie liczba moli adsorbentu przypadająca na jednostkową powierzchnię adsorbentu (Γ).

Izoterma adsorpcji BET jest stosowana powszechnie przy wyznaczaniu powierzchni właściwej, objętości i średnicy porów różnych materiałów mikroporowatych, często na podstawie analizy izoterm adsorpcji azotu w temperaturze ciekłego azotu (77 K). Powierzchnię właściwą oblicza się z wyrażenia:

$$S_{wł} [m^2 \cdot g^{-1}] = V_{max} \cdot N_A \cdot S_{cz} \quad 6-21$$

lub korzystając z wzoru 6-15.

Zauważamy, że przy ciśnieniu adsorbowanego gazu znacznie mniejszym od prężności pary nasyconej w danej temperaturze ($p/p^* \ll 1$) izoterma BET (6-18) przechodzi w izotermę Langmuira, a jeżeli ciepło adsorpcji jest znacznie większe od ciepła skroplenia ($C \gg 1$) to przyjmuje prostą postać:

$$V = V_{max} \frac{p^*}{p^* - p} \quad 6-22$$

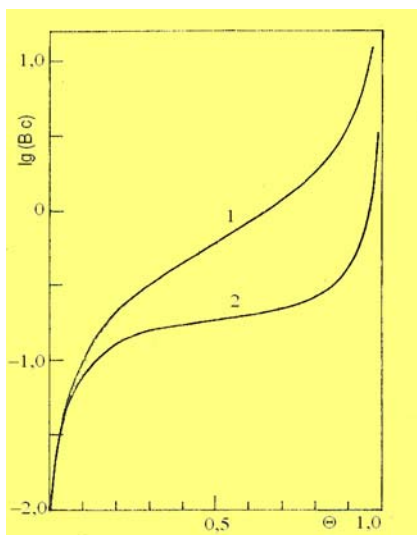
Przy adsorpcji wielowarstwowej mogą też wystąpić cztery inne typy izoterm [2, 8].

6.1.1.3. Inne izoterm.

Wpływ oddziaływań międzycząsteczkowych na stopień pokrycia powierzchni ciała stałego przez adsorbujące się cząsteczki uwzględnia **izoterma**

Frumkina :

$$\frac{\Theta}{1 - \Theta} = B c \exp(-2a\Theta) \quad 6-23$$



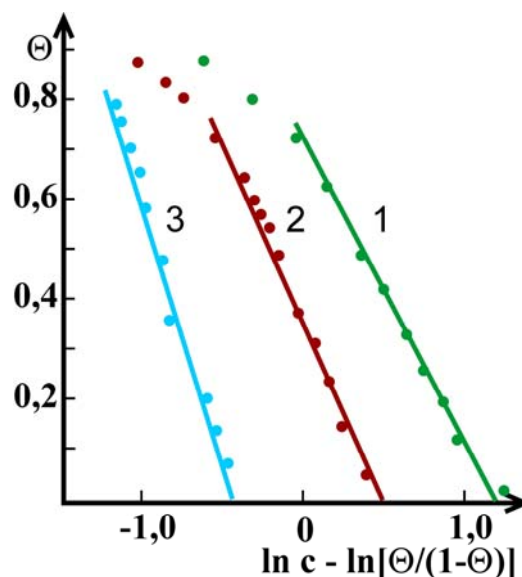
Rys.6.7. Izoterma Frumkina we współrzędnych $\log(Bc) - \Theta$ przy różnych wartościach stałych oddziaływań między cząsteczkami adsorbatu 1) $a = 0,5$ 2) $a = 1,8$.

Analiza danych doświadczalnych we współrzędnych Θ od $\ln c - \ln[\Theta/(1 - \Theta)]$ po ekstrapolacji do $\Theta = 0$ prowadzi do wyznaczenia stałej równowagi adsorpcji B związanej z entalpią swobodną adsorpcji

$$B = (1/55,5) \exp(-\Delta G_{ads} / RT) \quad 6-24a$$

Z kolei kąt nachylenia prostych podaje wartość współczynnika a (6-24b), charakteryzującego oddziaływania między cząsteczkami adsorbentu (AA), adsorbentu i rozpuszczalnika (SA) i między cząsteczkami rozpuszczalnika (SS):

$$a = G_{SA} - 0,5(G_{AA} - G_{SS}) \quad 6-24b$$



Rys.6.8. Wyznaczanie parametrów adsorpcji na złocie dla 1) 1,2-ethanediolu, 2) 1,2-propanediolu, 3) 1,2-butanediolu i według izotermy Frumkina [11].

Zmianę entalpii swobodnej adsorpcji przy zmianie stopnia pokrycia powierzchni ciała stałego przez adsorbujące się cząsteczki uwzględnia izoterma Tiemkina:

$$\Theta = a + \frac{1}{f} \ln c \quad 6-25$$

gdzie współczynnik niehomogeniczności powierzchni fazy stałej $f = (G_{\max} - G_{\min}) / RT$ jest określony przez różnicę między maksymalną i minimalną entalpią swobodną adsorpcji.

Stosowanie empirycznego równania do opisu adsorpcji wielowarstwowej na niejednorodnych powierzchniach zaproponował Freundlich:

$$\frac{n}{m} = K_{\text{ads}} \cdot p^{1/\alpha} \quad 6-26$$

Z równania liniowego otrzymanego po logarytmowaniu wyznacza się stałą równowagi adsorpcji (K_{ads}) oraz stałą eksperymentalną α .

$$\log \frac{n}{m} = \log K_{\text{ads}} + \frac{1}{\alpha} \cdot \log p \quad 6-26a$$

W literaturze podawane są także izotermy Parsonsa, Volmera, wirijalna, Blomgrena-Bockrisa, Hill-de Boera i inne, zastosowane do opisu różnych układów.

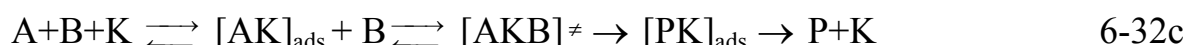
Tab. 6.1. Typy wybranych izoterm adsorpcji [7]

Nazwa izoterm	Równanie izoterm
Langmuir jednorodna powierzchnia $Q_{ads} \neq f(\Theta)$	$\Gamma/\Gamma_m = \Theta = \frac{K_{ads}c}{1 + K_{ads}c}$ $\frac{\Gamma}{\Gamma_m - \Gamma} = \frac{\Theta}{1 - \Theta} = \frac{k_{ads}}{k_{des}}c = K_{ads}c$
Henry niskie stężenia lub ciśnienie	$\Gamma = K_{ads}c \quad \text{lub} \quad \Gamma = K_{ads}p$
Brunauer-Emmet-Teller adsorpcja wielowarstwowa	$\frac{p}{\Gamma(p^* - p)} = \frac{1}{\Gamma_m C} + \frac{C - 1}{\Gamma_m \beta} \frac{p}{p^*}$ $C = \exp(\Delta H_{ads}^o - \Delta H_{skr}^o) / RT$
Frumkin chemisorpcja $Q_{ads} = Q_o - a\Theta$ Q_{ads} i Q_o ciepło adsorpcji przy Θ i $\Theta \rightarrow 0$	$\frac{\Theta}{1 - \Theta} = Bc \exp(-2a\Theta)$ a - stała charakteryzująca oddziaływanie między cząsteczkami adsorbentu
Tiemkin niejednorodna powierzchnia f współczynnik niehomogeniczności	$\Theta = a + \frac{1}{f} \ln c$ $f = (G_{max} - G_{min}) / RT$
Freundlich niejednorodna powierzchnia $Q_{ads} = Q_o - a \log \Theta$	$\Gamma = K_{ads} c^{1/\alpha} \quad \alpha > 1$

Trzeba wiedzieć, że różnice w zdolności adsorpcyjnej adsorbentu względem różnych substancji wykorzystywane są nie tylko w katalizie kontaktowej, ale także w celu rozdzielania względnie wyizolowania składników mieszanin w technikach chromatograficznych. W chromatografii kolumnowej przez kolumnę wypełnioną adsorbentem przepuszcza się roztwór rozdzielanych związków (chromatografia cieczowa) lub analizowaną mieszaninę gazów (chromatografia gazowa). Wzdłuż kolumny dochodzi do selektywnego podziału. Najsilniej adsorbowane składniki roztworu związane zostają u szczytu kolumny a słabiej adsorbowane w niższych jej częściach. Rozkład zaadsorbowanych związków wzdłuż kolumny nazywany jest chromatogramem. Jest on widoczny przy zastosowaniu barwnych substancji lub po zastosowaniu odczynnika dającego barwne reakcje. Rozdzielone substancje identyfikuje się także mierząc absorpcję UV i światła widzialnego, przewodność elektryczną, fluorescencję a także korzystając z metody spektrometrii masowej i innych. Stopień rozdziału można zwiększyć przepuszczając przez kolumnę odpowiednio dobrany rozpuszczalnik lub gaz, wymywając w ten sposób poszczególne składniki (chromatografia preparatywna). Obok chromatografii kolumnowej stosowana jest chromatografia bibułowa, cienkowarstwowa i podziałowa. Stopień rozdziału osiągniany w metodach chromatograficznych jest bardzo wysoki, co pozwala wykrywać śladowe ilości substancji.

6.2. Mechanizm i kinetyka katalitycznych reakcji heterogenicznych.

Wiadomo, że *adsorpcja przynajmniej jednego substratu jest wstępnym etapem właściwej reakcji na powierzchni katalizatora*. Mechanizm katalitycznych reakcji heterogenicznych odpowiada jednemu z podanych niżej schematów:

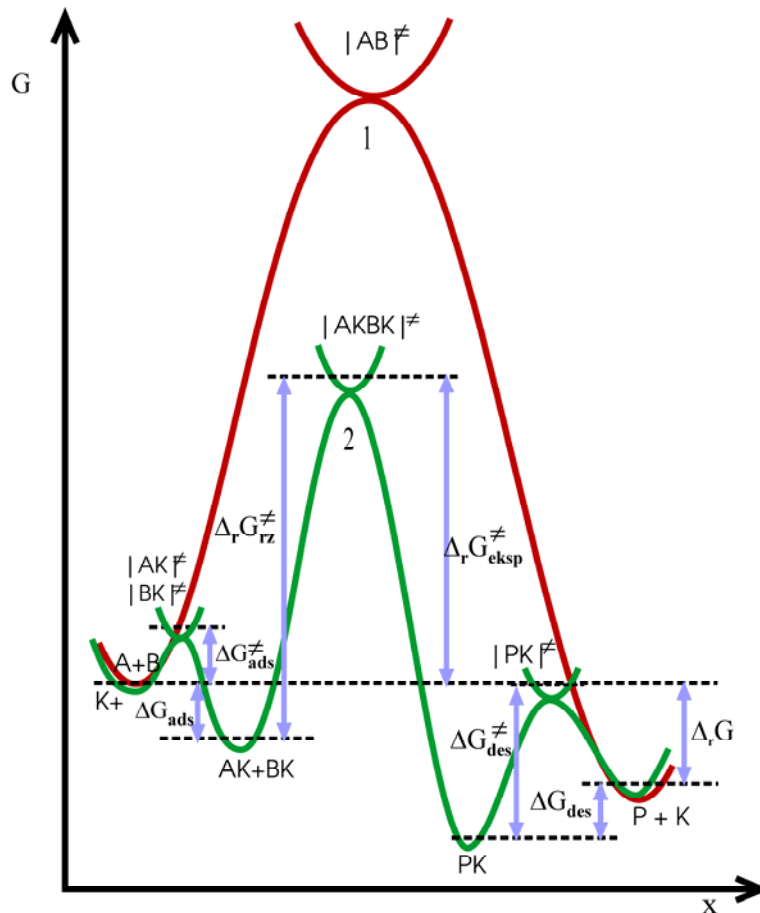


W katalitycznej reakcji jednocząsteczkowej (6-32a) w pierwszym etapie powstają połączenia przejściowe – kompleksy adsorpcyjne o energii niższej od energii substratu. W następnym etapie kompleks adsorpcyjny poprzez kompleks aktywny ulega przekształceniu do zaadsorbowanego produktu (P), który dalej ulega desorpcji i uwalnia miejsca na powierzchni.

Dla heterogenicznych reakcji katalitycznych z udziałem dwóch substratów zaproponowane zostały mechanizmy, Langmuira- Hinshelwooda (6-32b) i Rideala (6-32c).

Według mechanizmu Langmuira- Hinshelwooda adsorpcja substratów (A i B) poprzedza właściwą reakcję między tymi substratami, a jej szybkość jest proporcjonalna do iloczynu powierzchniowego stężenia substratów (Γ_A) i (Γ_B). Tworzy się najpierw kompleks adsorpcyjny (AK+BK), o charakterze produktu pośredniego, który następnie ulega przekształceniu do zaadsorbowanego produktu (PK) i wreszcie produkt desorbuje do fazy objętościowej a na uwolnionej powierzchni mogą się ponownie adsorbować następne cząsteczki substratów. Jak pokazuje rys. 6.9 odzwierciedlający zmianę entalpii swobodnej układu wzdłuż drogi reakcji zachodzącej z udziałem zaadsorbowanych substratów, rzeczywista entalpia swobodna aktywacji ($\Delta G_{\text{rzecz}}^{\ddagger}$) określona jest przez różnicę energii substratów chemisorbowanych na katalizatorze i kompleksu aktywnego utworzonego przez substraty z katalizatorem. Tym samym jest ona większa o wartość entalpii swobodnej adsorpcji od eksperymentalnie mierzonej tzw. pozornej entalpii swobodną aktywacji ($\Delta G_{\text{exp}}^{\ddagger}$), równej różnicy między entalpią swobodną powierzchniowego aktywnego kompleksu i nie zaadsorbowanych substratów. Aby więc poznać $\Delta G_{\text{rzecz}}^{\ddagger}$ konieczna jest znajomość wartości swobodnej entalpii adsorpcji, ΔG_{ads} :

$$\Delta G_{\text{rzecz}}^{\ddagger} = \Delta G_{\text{exp}}^{\ddagger} + \Delta G_{\text{ads}} \quad 6-33$$



Rys.6.10. Zmiana entalpii swobodnej wzduż drogi reakcji $A + B \rightarrow P$, bez katalizatora (1) i z udziałem katalizatora heterogenicznego (2). Kompleks adsorpcyjny substratów – $AKBK$, kompleks adsorpcyjny produktu - PS , kompleksy aktywne - $[AK]^\ddagger$, $[BK]^\ddagger$, $[ABK]^\ddagger$, $[PK]^\ddagger$, $\Delta_r G_{rz}^\ddagger$ i $\Delta_r G_{eksp}^\ddagger$ rzeczywista i eksperymentalna entalpia swobodna aktywacji reakcji, $\Delta_r G_{ads}^\ddagger$ i $\Delta_r G_{des}^\ddagger$ entalpia swobodna aktywacji adsorpcji i desorpcji; $\Delta_r G$ różnica między entalpią swobodną substratów i produktów.

Analogiczna zależność występuje między rzeczywistą i eksperymentalnie mierzoną pozorną entalpią aktywacji:

$$\Delta H_{rzecz}^\ddagger = H_{exp}^\ddagger + \Delta H_{ads} \quad 6-34$$

Różnica między $\Delta H_{rzecz}^\ddagger$ i H_{exp}^\ddagger określa wartość entalpii adsorpcji, ΔH_{ads} .

Według mechanizmu Rideala tylko jedna z reagujących substancji (np. A) ulega adsorpcji, a w tworzeniu kompleksu aktywnego uczestniczą cząsteczki innego jeszcze substratu (np. B) dochodzące do powierzchni katalizatora z fazy gazowej lub ciekłej. W takich warunkach szybkość reakcji jest proporcjonalna do iloczynu stężenia powierzchniowego zaadsorbowanego substratu (Γ_A) i do stężenia lub ciśnienia innego substratu w fazie objętościowej (p_B lub c_B). Mechanizm Rideala nie wyklucza przy tym możliwości adsorpcji substratu B na powierzchni katalizatora, jakkolwiek w tym stanie nie uczestniczy on w reakcji.

W zależności od wysokości bariery energetycznej etapów adsorpcji, właściwej reakcji powierzchniowej i desorpcji, zależnych od struktury i właściwości chemicznych katalizatora oraz substratów, każdy z kolejnych etapów może określać całkowitą szybkość heterogenicznej reakcji katalitycznej. Oczywiście bariera energetyczna każdego z tych etapów musi być niższa od bariery występującej w reakcji homogenicznej, jeżeli adsorpcja substratów na katalizatorze ma ułatwić przebieg reakcji.

Przy odpowiednio dużej szybkości adsorpcji i reakcji chemicznej na powierzchni katalizatora, parametrem ograniczającym całkowitą szybkość reakcji może stać się transport substratów reakcji z wnętrza fazy gazowej lub ciekłej do zewnętrznej powierzchni katalizatora względnie transport produktów do fazy objętościowej. W katalizatorach porowatych znaczną rolę może ponadto odgrywać dyfuzja substratów w porach katalizatora do jego powierzchni wewnętrznej a także dyfuzja produktów w przeciwnym kierunku. O szybkości transportu masy w stałych warunkach ciśnienia i temperatury lub stałej szybkości przepływu gazu nad katalizatorem decyduje wtedy tekstura katalizatora. Najczęściej jednak to szybkość chemicznej reakcji powierzchniowej jest etapem najwolniejszym, ograniczającym szybkość całego procesu przemiany substratów w produkt lub produkty. Zachowana jest wtedy równowaga adsorpcji substratów mimo ich udziału reakcji, a stężenie powierzchniowe produktów jest znikomo małe.

6.2.1. Kinetyka nieodwracalnych reakcji jednocząsteczkowych na powierzchni katalizatora.

Szybkość jednocząsteczkowej heterogenicznej reakcji katalitycznej (6-32a), mierzona szybkością zmianą liczby moli reagentów na jednostkowej powierzchni lub masie katalizatora (1-10a, rozdz.1), jest wprost proporcjonalna do stężenia kompleksu adsorpcyjnego substrat-katalizator i tym samym do stopnia pokrycia powierzchni przez substrat (Θ_A). Jeżeli można zaniedbać powierzchniowe stężenie produktu i utrzymuje się stan równowagi w procesie adsorpcji substratu, który daje się opisać równaniem izotermy Langmuira (6-6) ($\Theta_A = \frac{K_A c_A}{1 + K_A c_A}$), to wpływ stężenia reagenta obecnego w fazie objętościowej na szybkość reakcji heterogenicznej podaje wyrażenie:

$$r = k_{SK} \cdot \Theta_A = k_{SK} \frac{K_A c_A}{1 + K_A c_A} = k \frac{c_A}{1 + K_A c_A} \quad 6-35$$

gdzie k_{SK} to stała szybkości przemiany kompleksu katalizator-substrat do produktu a mierzona stała szybkości: $k = k_{SK} K_A$ jest równa iloczynowi stałej szybkości k_{SK} i stałej równowagi adsorpcji K_A .

- W warunkach słabej adsorpcji substratu (mała K_A lub niskie stężenie w fazie objętościowej, $K_A c_A \ll 1$) istnieje liniowa zależność między Θ_A i c_A : $\Theta_A \approx K_A c_A$ i reakcja powierzchniowa przebiega według kinetyki pierwszego rzędu względem substratu (np. rozkład N_2O na Au):

$$r = k_s K_A c_A = k c_A \quad 6-35a$$

- Natomiast przy silnej adsorpcji substratu (duża K_A) lub dużego jego stężenia w fazie objętościowej: $K_A c_A \gg 1$ a więc przy $\Theta_A \approx 1$, szybkość reakcji nie zależy od stężenia substratu w fazie objętościowej (zerowy rząd reakcji).

$$r = k_{SK} \quad 6-35b$$

Niekiedy znaczna część aktywnej powierzchni jest zajmowana przez cząsteczki produktu co zmniejsza liczbę miejsc aktywnych dostępnych dla substratu (A). Równanie izotermy Langmuira ma wtedy postać:

$\Theta_A = \frac{K_A c_A}{1 + K_A c_A + K_P c_P}$ i odpowiednio szybkość reakcji opisuje wyrażenie:

$$r = k_{SK} \frac{K_A c_A}{1 + K_A c_A + K_P c_P} = k \frac{c_A}{1 + K_A c_A + K_P c_P} \quad 6-36$$

Wtedy przy słabej adsorpcji substratu A i silnej adsorpcji produktu P $K_P c_P \gg 1 + K_A c_A$ otrzymujemy:

$$r = k_{SK} \Theta_A = k_{SK} \frac{K_A c_A}{K_P c_P} = \frac{c_A}{c_P} \quad 6-36a$$

Jest oczywistym, że następuje spowolnienie reakcji w miarę wzrostu stężenia produktu (P) w układzie (np. adsorpcja wodoru powstającego przy dysocjacji termicznej NH_3 hamuje ten proces).

6.2.2. Kinetyka dwucząsteczkowych reakcji powierzchniowych zachodzących według mechanizmu Langmuira-Hinshelwooda.

W przypadku mechanizmu Langmuira-Hinshelwooda (6-32b) szybkość reakcji między cząsteczkami różnych substratów w stanie zaadsorbowanym jest wprost proporcjonalna do stężenia powierzchniowego obu reagentów:

$$r = k_s \Theta_A \Theta_B \quad 6-37$$

gdzie $\Theta_A = \frac{K_A c_A}{1 + K_A c_A + K_B c_B}$ i $\Theta_B = \frac{K_B c_B}{1 + K_A c_A + K_B c_B}$

Zatem: $r = k_s \left(\frac{K_A c_A}{1 + K_A c_A + K_B c_B} \right) \left(\frac{K_B c_B}{1 + K_A c_A + K_B c_B} \right)$

- Przy założeniu słabej adsorpcji A i B ($K_A c_A \ll 1$; $K_B c_B \ll 1$), o szybkości reakcji decyduje stężenie obu substratów A i B w fazie objętościowej (równanie kinetyczne II rzędu):

$$r = k c_A c_B \quad 6-37a$$

Mierzona stała szybkości jest wtedy równa iloczynowi stałej szybkości reakcji powierzchniowej i stałych równowagi adsorpcji obu substratów uczestniczących w reakcji: $k = k_{SK} K_A K_B$. Ma to miejsce np. w reakcji uwodornienia C_2H_4 na Cu.

- W innym przypadku, słabej adsorpcji reagenta A przy silnej adsorpcji reagenta B $K_A c_A \ll 1$; $K_B c_B \gg 1$ na zmianę szybkości reakcji wpływa wyłącznie zmiana stopnia pokrycia powierzchni przez reagent A. Wtedy

$$r = k_{SK} \Theta_A = k_{SK} \frac{K_A c_A}{K_B c_B} = k \frac{c_A}{c_B} \quad 6-37b$$

gdzie: $k = k_{SK} \frac{K_A}{K_B}$. Jest oczywistym, że wzrost stężenia substancji B spowalnia reakcję (np. wzrost ciśnienia H_2 hamuje reakcję redukcji N_2O na Pt).

- Z kolei dla reakcji zachodzącej przy wysokim stężeniu powierzchniowym obu substratów A i B ($K_A c_A \gg 1$; $K_B c_B \gg 1$), otrzymujemy równanie kinetyczne zerowego rzędu: $r = k_{SK}$ 6-37c

6.2.3. Kinetyka reakcji powierzchniowych zachodzących według mechanizmu Eleya- Rideala.

Jeżeli w heterogenicznej reakcji katalitycznej uczestniczy zaadsorbowana cząsteczka pewnego substratu A i cząsteczka innego substratu B, który nie ulega adsorpcji z fazy gazowej lub ciekłej (6-32c), to szybkość tworzenia produktu jest proporcjonalna do stopnia pokrycia powierzchni przez substancję A i do stężenia objętościowego substancji B dochodzącej w sposób ciągły do powierzchni katalizatora. Równanie kinetyczne ma wtedy postać:

$$r = k_{SK} \Theta_A \cdot c_B \quad 6-38$$

Znając izotermę adsorpcji substratu A, łatwo można określić zależność szybkości reakcji od molowego stężenia tego substratu (c_A) w fazie objętościowej.

- Przy założeniu całkowitego pokrycia powierzchni substratem A ($K_A c_A \gg 1$ tj $\Theta_A = 1$), otrzymujemy:

$$r = k_{SK} \cdot c_B \quad 6-38a$$

Oznacza to, że o szybkości reakcji powierzchniowej według rozpatrywanego mechanizmu decyduje szybkość zderzeń cząsteczek B z zaadsorbowanymi cząsteczkami A lub ich fragmentami.

- Natomiast przy $K_A c_A \ll 1$ (małe stężenie A w fazie ciekłej lub gazowej), o szybkości reakcji katalitycznej decyduje stężenie powierzchniowe substratu A, proporcjonalne do jego stężenia w fazie objętościowej oraz stężenie substratu B w fazie objętościowej (reakcja drugiego rzędu):

$$r = k_{SK} K_A c_A \cdot c_B \quad 6-38b$$

Na podstawie niezliczonych danych doświadczalnych powszechnie znana jest ogólna prawidłowość, że aktywność faz stałych jako katalizatorów rośnie ze wzrostem energii wiązania substrat-katalizator, jeżeli tworzenie takiego wiązania zachodzi w etapie określającym szybkość całego procesu, natomiast maleje, jeżeli najwolniej przebiega etap związany z rozpadem kompleksu adsorpcyjnego. Trzeba przy tym pamiętać, że przy silnej adsorpcji nawet jednego z reagentów może następować hamowanie procesu wskutek blokowania powierzchni katalizatora przez zaadsorbowane cząsteczki.

Dziękuję pani **mgr Barbarze Stoińskiej** za współpracę w przygotowaniu ilustracji.

Literatura uzupełniająca:

1. A. Molski, Wprowadzenie do kinetyki chemicznej, WNT, Warszawa 2001
2. K. Pigoń, Z. Ruziewicz, Chemia fizyczna, PWN, Warszawa 2005
3. K. Schwetlick, Kinetyczne metody badania mechanizmów reakcji, PWN, Warszawa 1975
4. L. Stryer, Biochemia, PWN, Warszawa 1999
5. M. Bełtowska-Brzezinska, Wprowadzenie do spektroskopii molekularnej, www.wbc.poznan.pl/publication/101763, 2009
6. M. Bełtowska-Brzezinska, Podstawy termodynamiki chemicznej, www.wbc.poznan.pl/publication/98647, 2009
7. B. Grzybowska-Świerkosz, Elementy katalizy heterogenicznej, PWN, Warszawa 1993
8. E. Dutkiewicz, Fizykochemia powierzchni, WNT, Warszawa 1998
9. M. Bełtowska-Brzezinska i wsp., J. Phys. Chem. B, 107 (2003) 4793-4800
10. P. Atkins, Chemia Fizyczna, PWN, Warszawa 2001
11. M. Bełtowska-Brzezinska i wsp., Surface Science, 418 (1998) 281-294