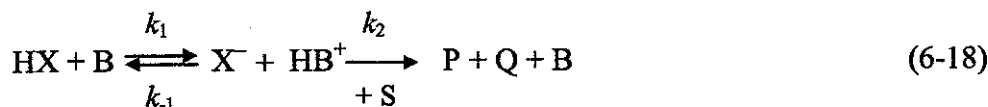


$$b) \quad v = k_{\text{exp}}[\text{HO}^-][\text{X}][\text{HS}] \quad \text{specifická b. k.} \quad \text{pro} \quad k_{-1}[\text{HB}^+] \gg k_2[\text{X}] \quad (6-17)$$

kde $k_{\text{exp}} = k_2 K_1 / K_B$, $K_1 = k_1 / k_{-1}$ a $K_B = [\text{HO}^-][\text{HB}^+] / [\text{B}]$ je disociační konstanta katalyzující báze.

Bazicky katalyzované reakce probíhající mechanismem deprotonizace činidla HX lze popsat schématem:



jehož řešení pomocí aproximace stacionárního stavu dává rychlostní rovnici:

$$v = k_2[\text{S}][\text{X}^-]_{\text{st}} = \frac{k_1 k_2 [\text{B}][\text{HX}][\text{S}]}{k_{-1}[\text{HB}^+] + k_2[\text{S}]} \quad (6-19)$$

jejíž limitní řešení jsou:

$$a) \quad v = k_1[\text{B}][\text{HX}] \quad \text{obecná b. k.} \quad \text{pro} \quad k_{-1}[\text{HB}^+] \ll k_2[\text{S}] \quad (6-20)$$

$$b) \quad v = k_{\text{exp}}[\text{HO}^-][\text{HX}][\text{S}] \quad \text{specifická b. k.} \quad \text{pro} \quad k_{-1}[\text{HB}^+] \gg k_2[\text{S}] \quad (6-21)$$

kde $k_{\text{exp}} = k_2 K_1 / K_B$, $K_1 = k_1 / k_{-1}$ a $K_B = [\text{HO}^-][\text{HB}^+] / [\text{B}]$ je disociační konstanta katalyzující báze.

I v případě bazicky katalyzovaných reakcí lze obecně a specificky katalyzované reakce od sebe rozlišit na základě experimentů prováděných při konstantním pH reakčního prostředí s různými koncentracemi katalyzující báze.

6.3 ENZYMOVÁ KATALÝZA

Většina chemických reakcí probíhajících v živých soustavách je katalyzována enzymy, což jsou vysoce substrátově i produktově selektivní katalyzátory biologického původu, které si organismy syntetizují pro zabezpečení svých vlastních metabolických procesů. Z chemického hlediska jsou enzymy globulární bílkoviny s reakčními centry s přesnou prostorovou strukturou vyladěnou tak, že se na ně v oblasti reakčního centra mohou navázat jen určité, strukturně definované částice, které pak mohou být chemicky změněny; tehdy se jedná o substráty, nebo naopak mohou blokovat reakce, jež by na centru jinak mohly probíhat - tehdy se jedná o inhibitory. K reakčnímu centru enzymu se částice navazují obvykle alespoň ve třech bodech, a to jednak van der Waalsovskými interakcemi, především vodíkovými vazbami, a jednak labilními kovalentními vazbami, např. vazbami typu Schiffových bází, -N=CH- (azomethinová skupina).

Přesná topologie vazebných míst v okolí reakčního centra enzymu dala vzniknout názorné představě, že substrát je vůči vazebným místům enzymu v obdobném vztahu, jako klíč k zámku. Tato představa je v základních rysech správná; je však prokázáno, že při vazbě substrátu (nebo inhibitoru) na enzym dochází k určitým, mnohdy značným změnám

v konformaci enzymu a tedy i okolí reakčního centra, které mohou reakci vlastní chemické reakci prospívat nebo naopak bránit (vliv inhibitoru). "Zámek" tedy obecně není pevný, ale do značné míry flexibilní. Tento jev se zásadním způsobem uplatňuje např. při antikompetitivní inhibici enzymových reakcí.

Spolu s vysokou selektivitou enzymy vykazují i neobyčejně vysokou katalytickou aktivitu, což ilustrují údaje v Tab. 6.1.

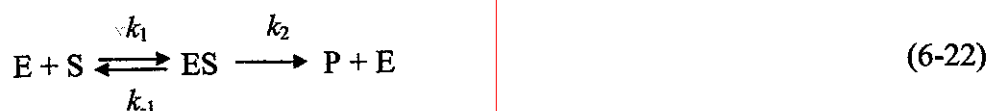
Tabulka 6.1. Porovnání rychlostních konstant, k , a formálních aktivačních energií, E_A , vybraných reakcí při různých způsobech jejich katalýzy.

reakce	katalyzátor	$T, ^\circ\text{C}$	$k, \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	E_A
hydrolyza močoviny	H_3O^+	62	$7,4 \cdot 10^{-7}$	24,6
	ureasa	20,8	$5 \cdot 10^6$	6,8
hydrolyza ATP	H_3O^+	40	$4,7 \cdot 10^{-6}$	21,2
	myosin	25	$8,2 \cdot 10^6$	2,1
rozklad H_2O_2	žádný	22	$1 \cdot 10^{-7}$	17,5
	Fe^{2+}	22	56	10,1
	katalasa	22	$3,5 \cdot 10^7$	1,7

Rozdíl mezi enzymy a ostatními katalyzátory není zásadního rázu. Spočívá hlavně v tom, že enzymy jsou katalyzátory syntetizované organismy pro jejich vlastní potřeby, a že se vyznačují vysoce nadprůměrnou katalytickou selektivitou. Z hlediska chemické kinetiky jsou však enzymy normálními katalyzátory, na které se vztahují stejné fyzikálně-chemické zákonitosti jako na ostatní katalyzátory.

6.3.1 ZÁKLADNÍ KINETIKA ENZYMŮVÝCH REAKCÍ

Obecnou rychlostní rovnici popisující kinetiku enzymově katalyzovaných reakcí odvodili Michaelis a Mentenová, po nichž je tato rovnice běžně nazývána. Enzymovou reakci vyjádřenou cyklickým schématem uvedeným již v kap. 2, lze v nejjednodušším případě zapsat formou lineárního reakčního schématu:



Toto schéma vyřešíme s použitím aproximace stacionárního stavu s přihlédnutím k vazebné podmínce vyplývající z toho, že celková koncentrace všech forem enzymu přítomných v reakční směsi je rovna jeho analytické koncentraci $[\text{E}]_0$:

$$[\text{E}]_0 = [\text{E}]_{\text{st}} + [\text{ES}]_{\text{st}} \quad (6-23)$$

Lze i numericky, ale aplikace stacionárního stavu, který je typický pro ogranizmy je lepší

Řešení

1. Definujeme reakční rychlost:

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

2. Napíšeme základní rychlostní rovnici:

$$v = k_2 [ES]_{st} \quad (6-24)$$

3. Z podmínky stacionárního stavu:

$$\underbrace{k_{-1}[ES]_{st}}_{\text{zánik}} + \underbrace{k_2[ES]_{st}}_{\text{vznik}} = k_1[E]_{st}[S] \quad (6-25)$$

vypočteme stacionární koncentraci volného enzymu $[E]_{st}$ (to je totiž v tomto případě výhodnější než výpočet $[ES]_{st}$, protože po dosazení za $[E]_{st}$ do vazebné podmínky (6-23) snadno získáme definitivní výraz pro $[ES]_{st}$):

$$[E]_{st} = \frac{(k_{-1} + k_2)[ES]_{st}}{k_1[S]} = K^m \frac{[ES]_{st}}{[S]} \quad (6-26)$$

kde $K^m = (k_{-1} + k_2)/k_1$ je tzv. Michaelisova konstanta, která má rozměr koncentrace (základní jednotka je mol dm⁻³).

4. Z vazebné podmínky (6-23) odvodíme vztah pro $[ES]_{st}$:

$$[E]_0 = K^m \frac{[ES]_{st}}{[S]} + [ES]_{st} \quad \Rightarrow \quad [ES]_{st} = \frac{[E]_0[S]}{K^m + [S]} \quad (6-27)$$

5. Vztah pro $[ES]_{st}$ dosadíme do rychlostní rovnice (6-24):

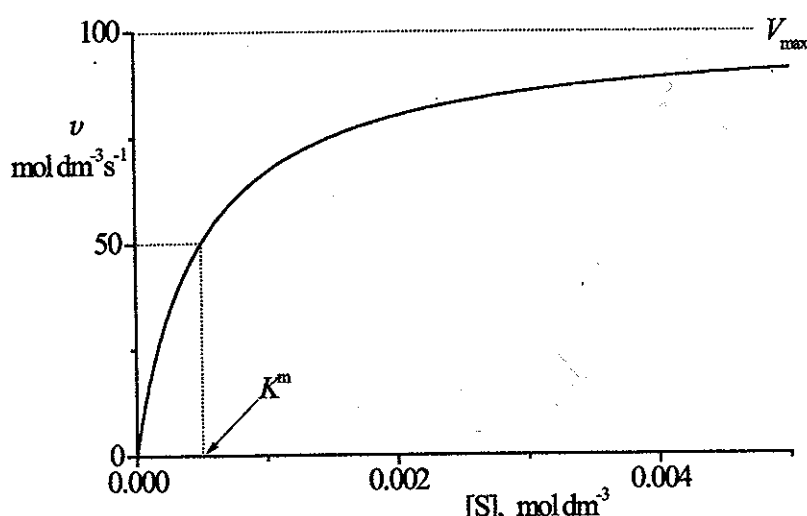
$$v = k_2 [ES]_{st} = \frac{k_2 [E]_0 [S]}{K^m + [S]} = \frac{V_{max} [S]}{K^m + [S]} \quad (6-28)$$

kde $V_{max} = k_2[E]_0$ je maximální rychlost enzymově katalyzované reakce při dané analytické koncentraci enzymu v reakční soustavě (viz dále). Průběh závislosti reakční rychlosti enzymové reakce v na koncentraci substrátu je ukázán v obr. 6.19.

Diskuse k rovnici 6-28

2 měření v a S = 2 rovnice

- Při nízkých koncentracích substrátu bude $K^m \gg [S]$ a $v = (V_{max}/K^m)[S]$, takže rychlost enzymové reakce bude přímo úměrná hodnotě $[S]$.
- Při vysokých koncentracích substrátu bude naopak $K^m \ll [S]$ a rychlost reakce bude nabývat maximální možné hodnoty: $v = V_{max}$, která je platná pro danou koncentraci enzymu, neboť $V_{max} = k_2[E]_0$. Tehdy enzym "pracuje" v saturovaném režimu, kdy $[E]_{st} \cong [E]_0$.
- Jsou-li hodnoty koncentrace $[S]$ a K^m shodné, je hodnota $v = V_{max}/2$. Známe-li tedy maximální rychlost enzymové reakce, pak hodnota koncentrace $[S]$, při které je $v = V_{max}/2$, je rovna hodnotě Michaelisovy konstanty.
- V případech, kdy z experimentální závislosti v na $[S]$ nelze přímo určit hodnoty V_{max} a $V_{max}/2$, určíme hodnoty konstant rovnice (6-28), tj. hodnoty V_{max} a K^m , z jedné z níže uvedených linearizovaných forem rovnice (6-28).

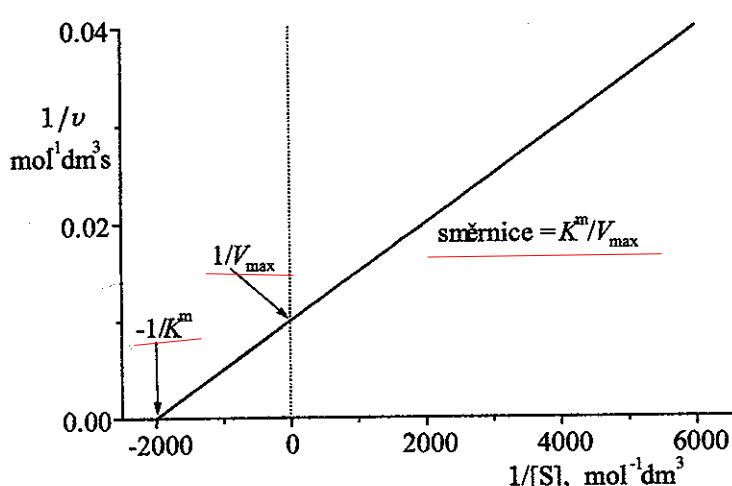


Obr. 6.19. Závislost reakční rychlosti v enzymově katalyzované reakce na koncentraci substrátu $[S]$ podle rovnice Michaelise - Mentenové (6-28).

a) Ze vztahu získaného převedením obou stran rovnice (6-28) do reciprokého tvaru:

$$\frac{1}{v} = \frac{[S] + K^m}{V_{\max} [S]} = \frac{1}{V_{\max}} + \frac{K^m}{V_{\max}} \frac{1}{[S]} \quad \text{Lineweaver - Burke} \quad (6-29)$$

Hodnota V_{\max} je rovna reciproké hodnotě úseku přímky $1/v$ vs $1/[S]$ a hodnota K^m je rovna podílu směrnice a úseku této přímky (obr. 6.20). Skutečnost, že V_{\max} je součástí směrnice, lze využít k elegantnějšímu určení hodnoty K^m ; extrapolujeme-li závislost (6-29) do oblasti záporných hodnot $1/[S]$, pak pro pozici jejího průsečíku s osou $1/[S]$, v němž je hodnota $1/v = 0$, platí, že $(1/[S])_{1/v=0} = -1/K^m$.

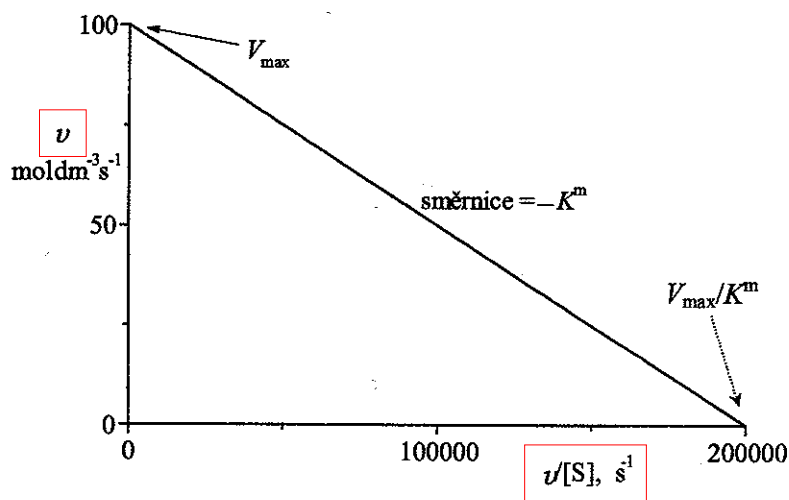


Obr. 6.20. Určení hodnot konstant z linearizované rovnice Michaelise - Mentenové metodou Lineweavera - Burkeho (6-29).

b) úpravou takto získané rovnice:

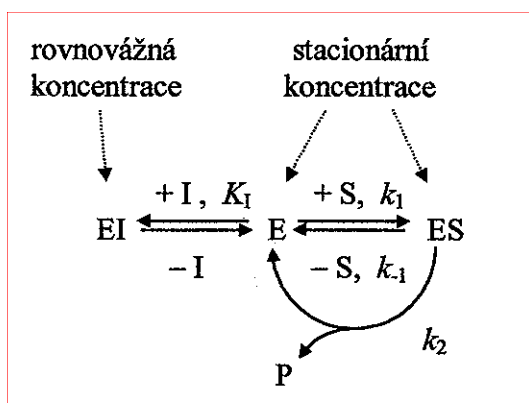
$$V_{\max} = v + K^m \frac{v}{[S]} \Rightarrow v = V_{\max} - K^m \frac{v}{[S]} \quad \text{Eadie - Hofstee} \quad (6-30)$$

V tomto případě vyneseme závislost proměnné v na složené proměnné $v/[S]$ a hodnotu V_{\max} určíme jako její úsek na ose v a hodnotu K^m jako zápornou hodnotu směrnice této závislosti (obr. 6.21).



Obr. 6.21. Určení hodnot konstant z linearizované rovnice Michaelise - Mentenové metodou, kterou navrhli Eadie a Hofstee (6-30).

6.3.2 KOMPETITIVNÍ INHIBICE ENZYMŮVÝCH REAKCÍ



Vazebná podmínka:

$$[\text{E}]_0 = [\text{E}]_{\text{st}} + [\text{ES}]_{\text{st}} + [\text{EI}]_{\text{r}} \quad (6-31)$$

kde:

$$[\text{EI}]_{\text{r}} = K_I [\text{E}]_{\text{st}} [\text{I}]_{\text{r}} \quad (6-32)$$

Při kompetitivní inhibici soutěží inhibitor I se substrátem S o stejné koordinační místo na enzymu E. Nejjednodušší případ takové reakce popisuje reakční schéma uvedené na další stránce. Když se komplex inhibitoru s enzymem, EI, chemicky dále nemění, ustaví se v reakční směsi rovnovážná koncentrace tohoto komplexu, $[\text{EI}]_{\text{r}}$. Relace mezi koncent-

racemi enzymu a substrátu však i nadále bude dána podmínkou stacionárního stavu (6-25), takže ji bude popisovat stejná rovnice jako v případě neinhibované reakce, tj. rovnice (6-26). Inhibitor tedy v principu funguje tak, že určité množství enzymu převede do neaktivního stavu, komplexu EI, čímž sníží koncentraci aktivních forem enzymu v reakční směsi, takže reakce probíhá pomaleji. Koncentrace deaktivovaného enzymu je rovna $[EI]_r$ (viz. rovnice 6-32).

Při exaktním řešení musíme respektovat vazebnou podmínku pro inhibitor: $[EI]_r + [I]_r = [I]_0$, kde $[I]_0$ je analytická koncentrace inhibitoru v reakční směsi. Potom dostaneme:

$$[EI]_r = \frac{K_I [I]_0 [E]_{st}}{1 + K_I [E]_{st}} \begin{cases} a) [EI]_r = K_I [I]_0 [E]_{st} & \text{pro } 1 \gg K_I [E]_{st} \\ b) [EI]_r = [I]_0 & \text{pro } 1 \ll K_I [E]_{st} \end{cases} \quad (6-33)$$

Limitní řešení *a)* odpovídá reálné reverzibilní inhibici, kdy koncentrace enzymu v soustavě je nízká a rovnovážná konstanta tvorby komplexu EI není příliš vysoká. Druhé limitní řešení odpovídá případům, kdy hodnota K_I je vysoká, takže inhibitor je prakticky katalytickým jedem. V dalším řešení proto budeme používat exaktní vztah $[EI]_r = K_I [E]_{st} [I]_r$ s tím vědomím, že $[I]_r \cong [I]_0$.

Řešení

Lze i numericky, ale aplikace stacionárního stavu, který je typický pro organismy je lepší

1. Pro rychlost katalyzované reakce bude opět platit rovnice (6-24):

$$v = d[P]/dt = k_2 [ES]_{st}$$

a pro $[E]_{st}$ rovnice (6-26):

$$[E]_{st} = K^m \frac{[ES]_{st}}{[S]} \quad (6-26)$$

1. Do vazebné podmínky (6-31) dosadíme za $[EI]_r$ z rovnice (6-32) a pak za $[E]_{st}$ z rovnice (6-26) a získaný vztah vyřešíme pro $[ES]_{st}$:

$$[E]_0 = [E]_{st} + [ES]_{st} + K_I [I]_r [E]_{st} = [E]_{st} (1 + K_I [I]_r) + [ES]_{st}$$

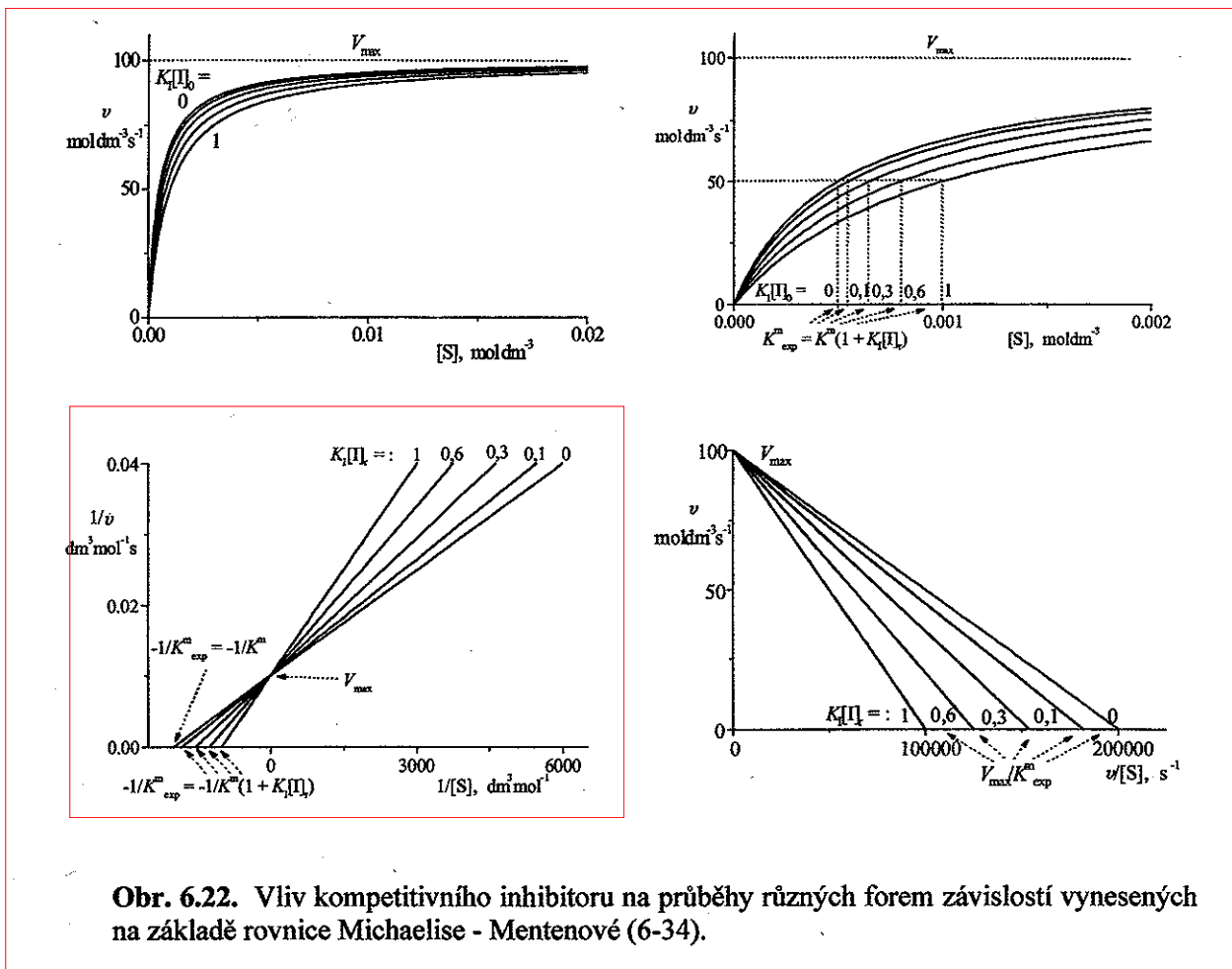
$$[E]_0 = K^m \frac{[ES]_{st}}{[S]} (1 + K_I [I]_r) + [ES]_{st}$$

$$[E]_0 [S] = [ES]_{st} \{K^m (1 + K_I [I]_r) + [S]\}$$

$$[ES]_{st} = \frac{[E]_0 [S]}{K^m (1 + K_I [I]_r) + [S]}$$

rozumět odvození

umět nakreslit



Obr. 6.22. Vliv kompetitivního inhibitoru na průběhy různých forem závislostí vynesných na základě rovnice Michaelise - Mentenové (6-34).

3. Dokončíme výpočet rychlostní rovnice:

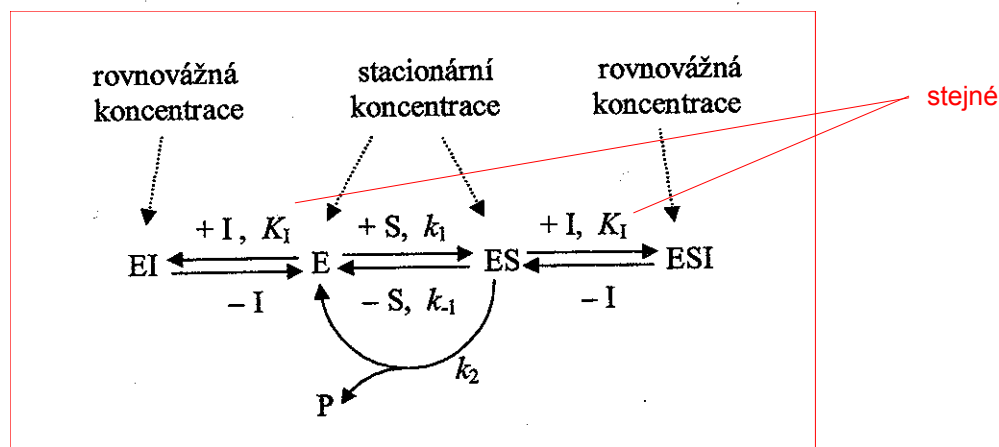
$$v = k_2[ES]_{st} = \frac{k_2[E]_0[S]}{K^m(1 + K_I[I]_r) + [S]} = \frac{V_{max}[S]}{K_{exp}^m + [S]} \quad (6-34)$$

kde $K_{exp}^m = K^m(1 + K_I[I]_r)$ je Michaelisova konstanta určená vyhodnocením experimentálních kinetických dat podle rovnice Michaelise-Mentenové.

Vliv koncentrace kompetitivního inhibitoru na průběh různých forem závislostí vynesných na základě rovnice Michaelise - Mentenové (6-30) je ukázán v obr. 6.22. Z grafů i z rovnice (6-34) je zřejmé, že přítomnost kompetitivního inhibitoru nemá vliv na experimentální hodnotu maximální rychlosti V_{max} . To je logické, neboť při vysokých hodnotách $[S]$ je kompetitivní inhibitor z komplexu EI vytěsněn nadbytkem substrátu. Hodnota K_{exp}^m však na $[I]_r$ závisí, což se projevuje zpomalováním konvergence závislosti v na $[S]$ k hodnotě V_{max} a změnami směrnic linearizovaných forem rovnice Michaelise-Mentenové.

6.3.3 NEKOMPETITIVNÍ INHIBICE ENZYMŮVÝCH REAKCÍ

Při nekompitivní inhibici se inhibitor I váže na jiné koordinační místo enzymu E než substrát S. Proto se může vázat nejen na volný enzym ale i na komplex enzym-substrát. Tomu odpovídá následující reakční schéma:



Toto reakční schéma řešíme standardním způsobem s použitím vazebné podmínky:

$$[E]_0 = [E]_{st} + [ES]_{st} + [EI]_r + [ESI]_r \quad (6-35)$$

a rovnic (6-26) pro $[E]_{st}$ a (6-32) pro $[EI]_r$. Protože inhibitor se váže na jiné koordinační místo enzymu než substrát, nebude, v prvním přiblížení, jeho vazba podstatně ovlivněna již navázaným substrátem. Budeme tedy předpokládat, že rovnovážné konstanty tvorby komplexů EI a ESI jsou prakticky shodné. Pro rovnovážnou koncentraci ESI tedy bude platit výraz:

$$[ESI]_r = K_I [ES]_{st} [I]_r \quad (6-36)$$

1. Pro rychlost katalyzované reakce bude opět platit rovnice (6-24):

$$v = d[P]/dt = k_2 [ES]_{st}$$

2. Do vazebné podmínky (6-35) dosadíme za $[EI]_r$ z rovnice (6-32) a za $[ESI]_r$ z rovnice (6-36) a po úpravě za $[E]_{st}$ z rovnice (6-26) a získaný vztah vyřešíme pro $[ES]_{st}$:

$$[E]_0 = [E]_{st} + [ES]_{st} + K_I [I]_r [E]_{st} + K_I [I]_r [ES]_{st} = [E]_{st} (1 + K_I [I]_r) + [ES]_{st} (1 + K_I [I]_r)$$

$$[E]_0 = K^m \frac{[ES]_{st}}{[S]} (1 + K_I [I]_r) + [ES]_{st} (1 + K_I [I]_r)$$

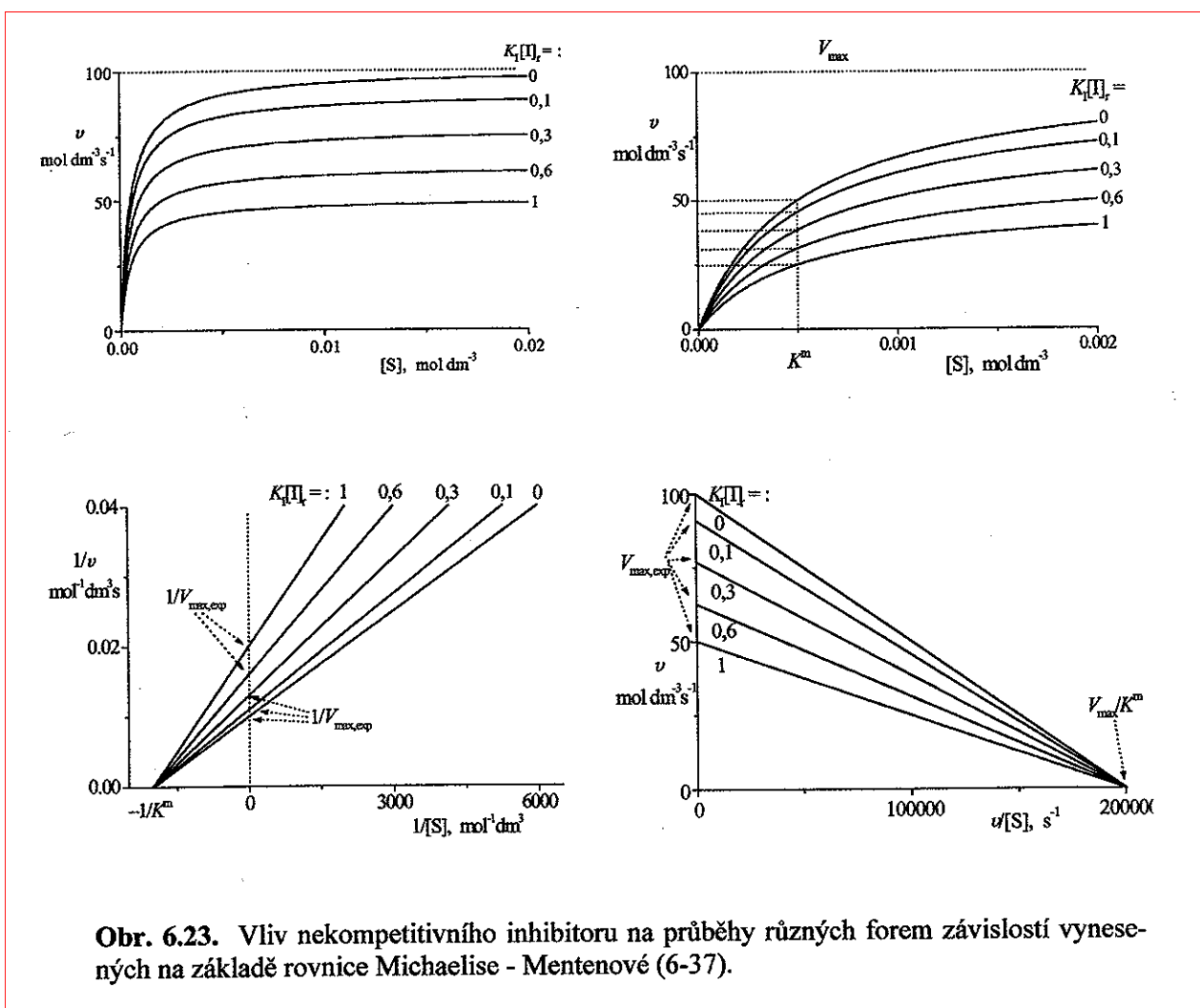
$$[E]_0 [S] = [ES]_{st} (K^m + [S]) (1 + K_I [I]_r)$$

$$[\text{ES}]_{\text{st}} = \frac{[\text{E}]_0[\text{S}]}{(K^m + [\text{S}])(1 + K_i[\text{I}]_r)}$$

3. Dokončíme výpočet rychlostní rovnice:

$$v = k_2[\text{ES}]_{\text{st}} = \frac{k_2[\text{E}]_0[\text{S}]}{(K^m + [\text{S}])(1 + K_i[\text{I}]_r)} = \frac{V_{\text{max}}^{\text{exp}}[\text{S}]}{K^m + [\text{S}]} \quad (6-37)$$

kde $V_{\text{max}}^{\text{exp}} = V_{\text{max}}/(1 + K_i[\text{I}]_r)$ je maximální rychlost určená vyhodnocením experimentálních kinetických dat podle rovnice Michaelise-Mentenové.



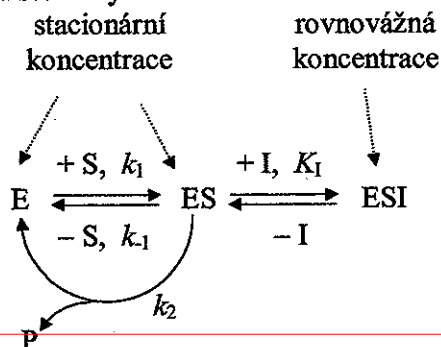
Obr. 6.23. Vliv nekompetitivního inhibitoru na průběhy různých forem závislosti vynesených na základě rovnice Michaelise - Mentenové (6-37).

Z rovnice (6-37) je zřejmé, že při nekompetitivní inhibici je inhibitorem ovlivněna hodnota maximální dosažitelné rychlosti enzymově katalyzované reakce, V_{max} , ale na hodnotu Michaelisovy konstanty inhibitor vliv nemá. Vliv inhibitoru na experimentální hodnotu V_{max} je v souladu s následující prostou úvahou: váže-li se inhibitor na jiné místo nežli substrát, pak zákonitě bude ovlivňovat reaktivitu enzymu i při vysokých koncentracích substrátu, kdy enzym pracuje v saturem režimu ($[\text{E}]_{\text{st}} \cong [\text{E}]_0$);

Průběhy různých forem závislostí vynesných na základě rovnice Michaelise - Mentenové (6-30) jsou pro případ nekompetitivní inhibice ukázány v obr. 6.23.

6.3.4 ANTIKOMPETITIVNÍ INHIBICE ENZYMOVÝCH REAKCÍ

Při antikompertitivní inhibici se inhibitor I váže pouze na komplex enzym-substrát, ES, a to na jiné koordinační místo enzymu nežli substrát. Tomu odpovídá reakční schéma:



kteřé řešíme standardním způsobem s použitím vazebné podmínky:

$$[E]_0 = [E]_{st} + [ES]_{st} + [ESI]_r \quad (6-38)$$

do kteřé dosadíme z rovnic (6-26) za $[E]_{st}$ a (6-34) za $[ESI]_r$:

$$[E]_0 = [E]_{st} + [ES]_{st}(1 + K_I[I]_r) = K^m \frac{[ES]_{st}}{[S]} + [ES]_{st}(1 + K_I[I]_r)$$

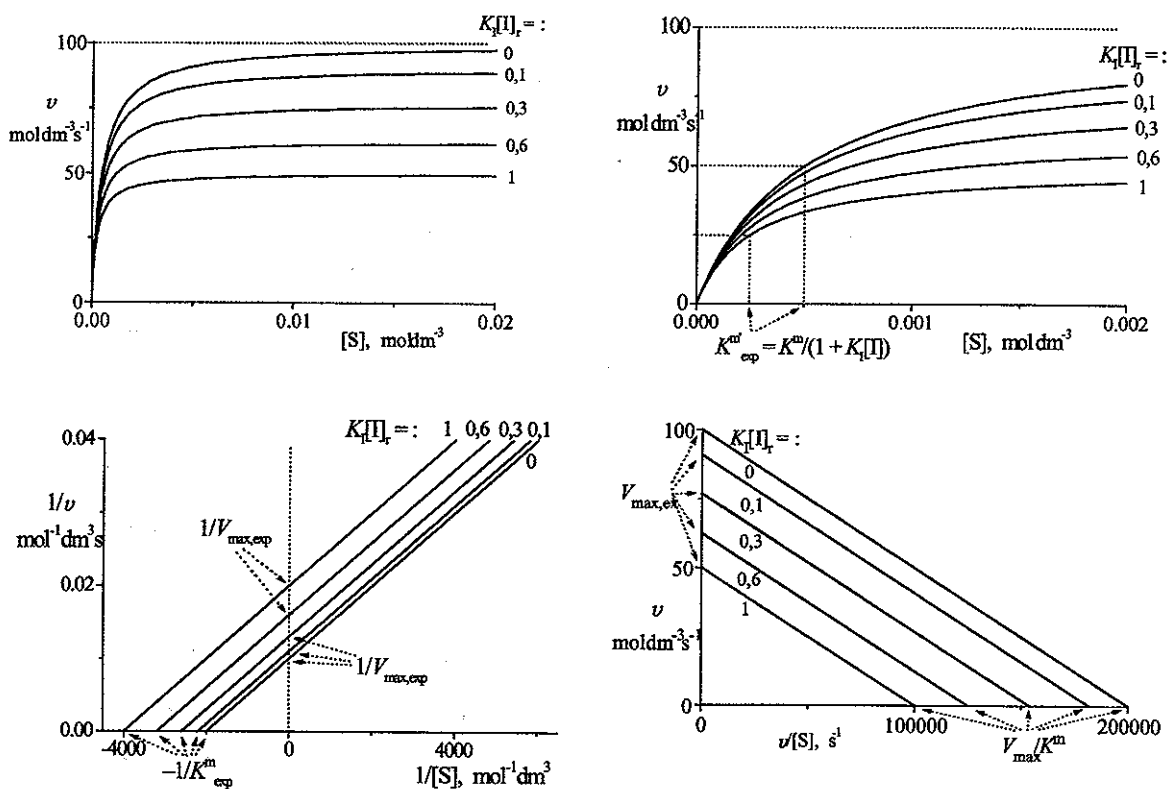
a získáme vztah pro $[ES]_{st}$:

$$[ES]_{st} = \frac{[E]_0[S]}{K^m + [S](1 + K_I[I]_r)}$$

jehož dosazením do rovnice (6-24) dostaneme rychlostní rovnici:

$$v = k_2[ES]_{st} = \frac{k_2[E]_0[S]}{K^m + [S](1 + K_I[I]_r)} = \frac{V_{max}^{exp}[S]}{K_{exp}^{m'} + [S]} \quad (6-39)$$

kde $V_{max}^{exp} = V_{max}/(1 + K_I[I]_r)$, stejně jako v případě nekompetitivní inhibice, ale $K_{exp}^{m'} = K^m/(1 + K_I[I]_r)$, na rozdíl od případu kompetitivní inhibice, kde figuruje součin uvedených členů. Při antikompertitivní inhibici jsou tedy hodnoty obou parametrů, maximální rychlosti i Michaelisovy konstanty, funkcí koncentrace inhibitoru.



Obr. 6.24. Vliv antikompitivního inhibitoru na průběhy různých forem závislostí vynesených na základě rovnice Michaelise - Mentenové (6-39).

Zatímco s kompetitivní i nekompetitivní inhibicí se setkáváme u řady homogenních i heterogenních katalyzátorů, antikompitivní inhibice je zatím specifická pro enzymy. Její výskyt je totiž podmíněn konformační změnou okolí aktivního centra způsobenou koordinací substrátu k tomuto centru. Dokud je enzym volný, jsou vazebná místa pro inhibitor skrytá (pro inhibitor nedostupná). Změna konformace enzymu způsobená adicí substrátu však tato místa učiní dostupná, takže inhibitor se ke vzniklému komplexu ES již navázat může. U homogenních organometalických a u heterogenních katalyzátorů, jejichž centra mají relativně rigidní okolí, k takovým konformačním změnám nedochází, takže antikompitivní inhibice se u nich prakticky vyskytovat nemůže.

6.4 HETEROGENNÍ KATALÝZA

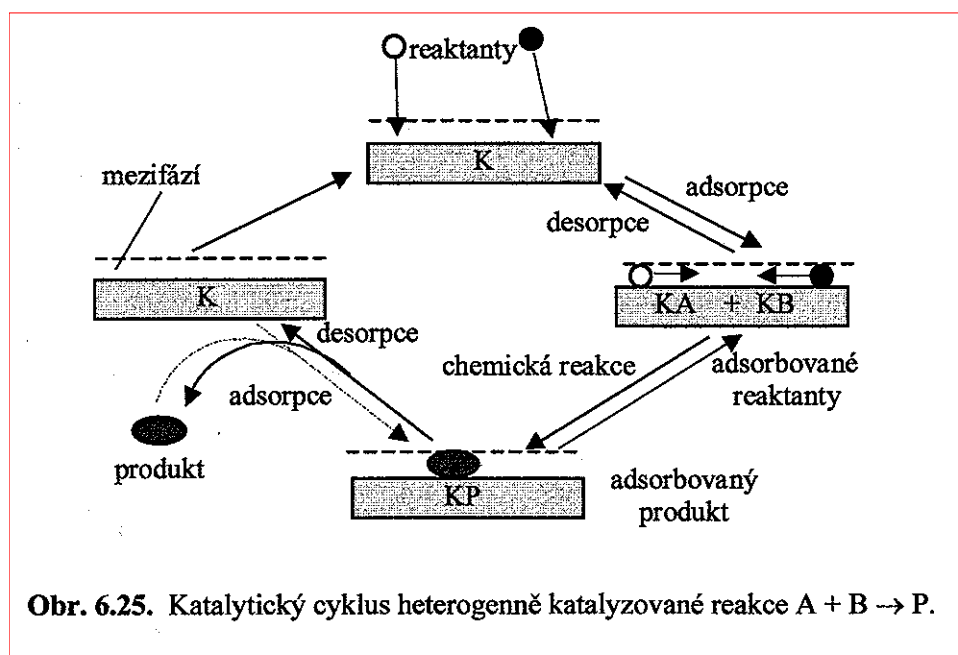
Při heterogenně katalyzovaných reakcích tvoří katalyzátor samostatnou fázi reakční směsi a katalyzovaná reakce probíhá na jeho povrchu, na který se alespoň jeden z reaktantů adsorbuje. Adsorpce reaktantu je analogií tvorby komplexu katalyzátor-substrát, protože chemické vazby v adsorbované částici jsou hluboce ovlivněny interakcemi s atomy nacházejícími se na povrchu katalyzátoru, čímž se obvykle stávají reaktivnějšími. Často je i samotný akt adsorpce doprovázen chemickou reakcí, obvykle disociací adsorbované částice

na fragmenty. Tak je tomu např. při adsorpci molekulárního vodíku na platině či palladiu, nebo při adsorpci dusíku na katalyzátorech na bázi železa, používaných k průmyslové syntéze amoniaku.

Mechanismus heterogenně katalyzované reakce se obecně skládá z pěti dílčích procesů:

1. transport reaktantů k povrchu katalyzátoru (obvykle konvekci nebo difuzí); u porézních katalyzátorů se rozlišuje transport k jejich povrchu a difuze do jejich pórů;
2. adsorpce reaktantu(ů) na povrch katalyzátoru;
3. vlastní katalytická reakce - chemický proces;
4. desorpce produktů z povrchu katalyzátoru;
5. transport produktů od povrchu katalyzátoru.

Každý z těchto dílčích procesů může významně ovlivnit průběh celkové reakce. Největší význam však mají procesy 2, 3 a 4, které jsou pro průběh celkové reakce klíčové, protože vlastně tvoří katalytický cyklus těchto reakcí, jak je patrné z níže uvedeného schématu heterogenně katalyzované reakce $A + B \longrightarrow P$ na katalyzátoru K: oblasti povrchu obsazené adsorbovanými reaktanty, KA a KB, jsou ekvivalentem komplexu katalyzátor-substrát, oblasti obsazené produktem, KP, jsou ekvivalentem komplexu katalyzátor-produkt.



6.4.1 ADSORPČNÍ ROVNOVÁHA

Adsorpce je povrchový proces, který vede k zachycení částic látky na povrchu jiné látky. Látka, která se adsorbuje, se nazývá **adsorbát**; látka, na které se adsorbát zachycuje, se nazývá **adsorbent** nebo **sorbent**. Adsorpce je **výhradně povrchový jev**, a to i v případě porézních sorbentů, kdy dochází k zachycování částic adsorbátu na vnitřních površích jeho pórů.

Nejběžnějším adsorpčním dějem je adsorpce molekul (atomů, iontů, radikálů apod.) adsorbátu z plynné nebo kapalně fáze na povrch pevného adsorbentu. Vedle klíčového postavení v heterogenní katalýze má adsorpce klíčovou roli i v průmyslových izolačních a separačních procesech a laboratorních preparativních a analytických chromatografických separačních metodách.

Je-li adsorbát vázán na povrch sorbentu fyzikálně, tj. van der Waalsovými silami, jde o **fyzisorpci** (fyzikální adsorpci). Vzniká-li mezi adsorbovanými částicemi a sorbentem chemická vazba, jde o **chemisorpci**. Při fyzisorpci jsou adsorpční tepla významně nižší než při chemisorpci, na adsorbent se může adsorbovat více vrstev adsorbátu (viz dále, izoterma BET) a významná fyzisorpce je prakticky možná jen do teplot varu adsorbátu; nad jeho T_v bývá zanedbatelná. Chemisorpce je naopak možná i při teplotách vysoko nad T_v adsorbátu a adsorbent se při ní pokrývá pouze jednou vrstvou (monovrstvou) adsorbátu.

Jevem podobným adsorpci je **absorpce**, česky řečeno pohlcování, což objemový proces, při němž dochází k homogennímu rozdělení absorbované látky, **absorbátu**, v látce absorbující, rovněž nazývané sorbent. Příkladem absorpce je rozpouštění plynu v kapalině, které také může být nerereaktivní (fyzikální), jako např. rozpouštění kyslíku ve vodě, nebo reaktivní, např. rozpouštění amoniaku nebo oxidu sírového ve vodě. Ve fyzice se absorpci rozumí i zeslabení intenzity toku částic, elektromagnetického záření nebo zvuku danou látkou.

Jevem protisměrným k adsorpci je **desorpce**, neboli uvolňování adsorbovaných částic z povrchu sorbentu do jeho okolí. Simultánní průběh adsorpce a desorpce vede k ustavení adsorpční rovnováhy:



kde $A(S)$ je částice adsorbátu zachycená na povrchu sorbentu. Protože aktivační energie adsorpce i desorpce bývají relativně nízké, ustavuje se adsorpční rovnováha obvykle dosti rychle. Tato skutečnost umožňuje využití adsorpce v separačních analytických metodách a usnadňuje řešení kinetiky heterogenně katalyzovaných reakcí, neboť lze použít předpoklad, že adsorbované reaktanty, meziprodukty i produkty jsou v adsorpční rovnováze se svými protějšky v plynné nebo kapalně fázi.

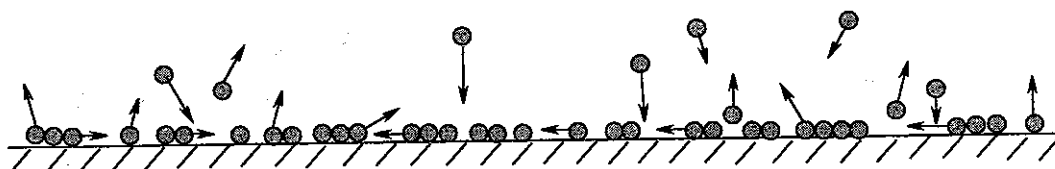
Adsorpční rovnováhu popisuje adsorpční izoterma, což je závislost rovnovážného stupně pokrytí povrchu daného sorbentu adsorbátem na parciální tlaku nebo koncentraci adsorbátu v plynu nebo roztoku, s nímž je adsorbent v kontaktu.

6.4.2 LANGMUIROVA ADSORPČNÍ IZOTERMA.

První teorii adsorpce vypracoval kanadský fyzikální chemik Irving Langmuir, a to pro jednovrstvou adsorpci. Vyšel z předpokladů, že:

- na povrchu daného sorbentu je jistý konečný počet adsorpčních center (záchyťových míst pro částice adsorbátu);
- ve stavu adsorpční rovnováhy je jistá frakce těchto center, θ_A , kterou nazýváme **rovnovážný stupeň pokrytí povrchu**, obsazena částicemi adsorbátu A (každá jednou částicí A), zatímco jejich frakce $1 - \theta_A$ je volná - je k dispozici pro záchyt částic A.

- c) zachycení částice A na daném adsorpčním centru nezávisí na tom, zde sousední adsorpční centra jsou volná či obsazená (tj. adsorpční teplo je stejné pro všechna centra a nezávisí na stupni pokrytí povrchu sorbentu);
- d) pravděpodobnost, že adsorbovaná částice se desorbuje rovněž nezávisí na obsazenosti sousedních adsorpčních center.



Obr. 6.26 Schématické znázornění jednovrstvé adsorpce - Langmuirova izoterma.

Ve stavu dynamické adsorpční rovnováhy bude rychlost adsorpce adsorbátu A, v_{aA} , rovna rychlosti jeho desorpce z tohoto sorbentu, v_{dA} .

$$v_{aA} = v_{dA} \quad (6-41)$$

Zabýváme-li se povrchovými ději, bývá zvykem vztahovat jejich rychlosti na jednotkovou plochu povrchu, neboť pak jsou tyto rychlosti intenzivními veličinami. Rychlost adsorpce je potom přímo úměrná frakci volného povrchu ($1 - \theta_A$) a (i) parciálnímu tlaku adsorbátu při adsorpci z plynné fáze, nebo (ii) koncentraci adsorbátu při adsorpci z roztoku.

$$v_{aA} = k_{aA}p_A(1 - \theta_A) \quad \text{resp.} \quad v_{aA} = k_{aA}c_A(1 - \theta_A) \quad (6-42)$$

pro adsorpci z plynné fáze pro adsorpci z kapalně fáze

Oproti tomu rychlost desorpce je v obou případech úměrná frakci obsazeného povrchu, θ_A :

$$v_{dA} = k_{dA}\theta_A \quad (6-43)$$

Tyto vztahy dosadíme do rovnice (6-41) a zavedeme si rovnovážnou konstantu adsorpce adsorbátu A, $K_A = k_{aA}/k_{dA}$:

$$k_{aA}p_A(1 - \theta_A) = k_{dA}\theta_A \quad (6-44)$$

$$K_A p_A(1 - \theta_A) = \theta_A \quad (6-45)$$

Řešením této rovnice pro θ_A dostaneme rovnici Langmuirovy izotermy:

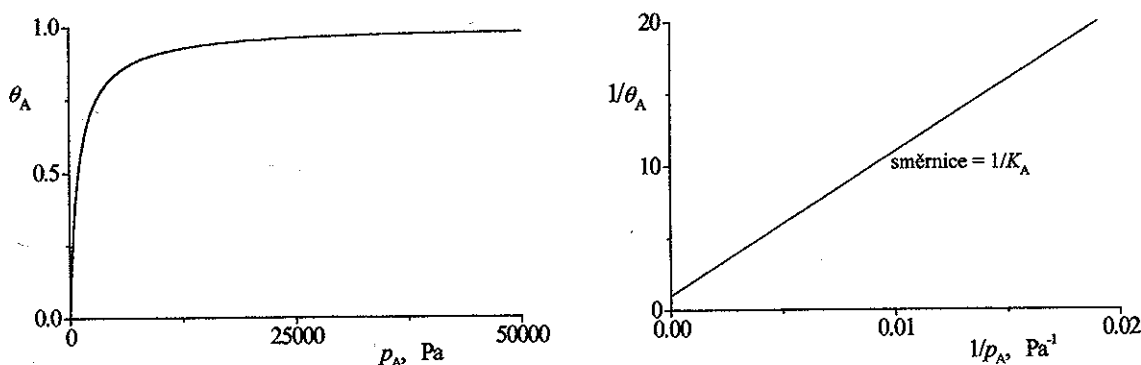
$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A} \quad (6-46)$$

jejíž průběh je ukázán v obr. 6.23, kde je zároveň uveden způsob stanovení adsorpční konstanty K_A vyhodnocením závislosti vynesené podle reciproké formy rovnice (6-46), tj. obdobným způsobem jako v případě určení konstant rovnice Michaelise-Mentenové:

$$\frac{1}{\theta_A} = 1 + \frac{1}{K_A} \frac{1}{p_A} \quad (6-47)$$

Pro jednovrstvou adsorpci z roztoků získáme naprosto stejným způsobem Langmuirovu izotermu, ve které místo parciálních tlaků p_A figuruje koncentrace adsorbátu, c_A :

$$\theta_A = \frac{K_A c_A}{1 + K_A c_A} \quad (6-48)$$



Obr. 6.27 Langmuirova izoterma v normálním (6-46) a linearizovaném (6-47) tvaru.

Při experimentálních měřeních se např. určuje hmotnost adsorbovaného adsorbátu, m_A , a to jako přírůstek hmotnosti sorbentu po jeho uvedení do kontaktu a adsorbátem. Je-li povrch sorbentu adsorbátem nasycen, je $m_A = m_{A,\max}$. Při nižších stupních pokrytí povrchu sorbentu je $m_A = \theta_A m_{A,\max}$. Po dosazení za θ_A z (6-46) získáme rovnici pro experimentální Langmuirovu izotermu:

$$m_A = m_{A,\max} \theta_A = m_{A,\max} \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A} = \frac{a_A p_A}{1 + b_A p_A} \quad (6-49)$$

kde $a_A = K_A m_{A,\max}$ a $b_A = K_A$ jsou parametry experimentální Langmuirovy izotermu. Parametr b_A je tedy mírou afinity adsorpčních center k danému adsorbátu, zatímco experimentální parametr a_A v sobě zahrnuje i povrchovou koncentraci adsorpčních center v daném sorbentu, neboť té je úměrná hodnota $m_{A,\max}$; čím vyšší je $m_{A,\max}$, tím více adsorpčních center daný sorbent má. Máme-li tedy stejné výchozí hmotnosti dvou sorbentů, pro které nalezneme shodné hodnoty konstanty b_A ale rozdílné hodnoty konstanty a_A , pak tyto sorbenty mají stejnou afinitu k danému adsorbátu avšak liší se počtem adsorpčních center. Je-li pro např. $a_{A1} = 2 a_{A2}$, má sorbent 1 dvakrát více adsorpčních center než sorbent 2.

6.4.3 IZOTERMY PRO DISOCIATIVNÍ ADSORPCI A PRO KOADSORPCI

DISOCIATIVNÍ ADSORPCE. Při disociativní adsorpci se částice adsorbátu štěpí na fragmenty, které se adsorbují nezávisle na sobě (obr. 6.28). Při takové adsorpci tedy molekula adsorbátu reaguje se dvěma aktivními místy povrchu sorbentu:

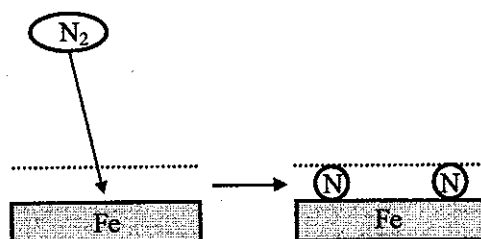


Výrazy pro rychlosti adsorpce a desorpce budou v tomto případě vypadat takto:

$$v_{\text{aN}} = k_{\text{aN}} p_{\text{N}} (1 - \theta_{\text{N}})^2 \qquad v_{\text{dN}} = k_{\text{dN}} \theta_{\text{N}}^2 \qquad (6-50)$$

a Langmuirovu izotermu pro tento případ rovněž odvodíme na základě obecně platného poznatku, že v rovnováze jsou si rychlosti protisměrných dějů rovny, $v_{\text{aN}} = v_{\text{dN}}$:

$$k_{\text{aN}} p_{\text{N}} (1 - \theta_{\text{N}})^2 = k_{\text{dN}} \theta_{\text{N}}^2 \qquad (6-51)$$



Obr. 6.28. Disociativní adsorpce molekul dusíku na povrchu železného katalyzátoru.

Po zavedení rovnovážné konstanty adsorpce: $K_{\text{N}} = k_{\text{aN}}/k_{\text{dN}}$ a odmocnění obou stran rovnice dostaneme vztah:

$$(K_{\text{N}} p_{\text{N}})^{1/2} (1 - \theta_{\text{N}}) = \theta_{\text{N}}$$

jehož algebraickou úpravou získáme rovnici Langmuirovy izotermu pro disociativní adsorpci:

$$\theta_{\text{N}} = \frac{(K_{\text{N}} p_{\text{N}})^{1/2}}{1 + (K_{\text{N}} p_{\text{N}})^{1/2}} \qquad (6-52)$$

NEDISOCIATIVNÍ KO-ADSORPCE DVOU A VÍCE LÁTEK. Adsorbuje-li se na jeden sorbent více látek, pak ve stavu adsorpční rovnováhy každá z nich pokrývá určitou frakci povrchu θ_i a frakce volného povrchu sorbentu, která je k dispozici pro adsorpci

každého z i adsorbátů, je rovna $(1 - \Sigma\theta_i)$. Každému z adsorbátů bude příslušet rovnovážná konstanta adsorpce $K_i = k_{ai}/k_{di}$ a pro každý adsorbát bude platit rovnice typu (6-45):

$$\begin{aligned} K_A p_A (1 - \Sigma\theta_i) &= \theta_A \\ K_B p_B (1 - \Sigma\theta_i) &= \theta_B \\ K_C p_C (1 - \Sigma\theta_i) &= \theta_C \\ &\vdots \\ K_X p_X (1 - \Sigma\theta_i) &= \theta_X \\ &\vdots \end{aligned} \quad (6-53)$$

kde $i = A, B, C, \dots, X, \dots$ atd. Sečteme-li všechny rovnice (6-53), můžeme ze součtu levých stran vytknout člen $(1 - \Sigma\theta_i)$, takže získáme následující výraz:

$$(1 - \Sigma\theta_i) \cdot \Sigma K_i p_i = \Sigma \theta_i \quad (6-54)$$

Tento výraz upravíme:

$$\Sigma K_i p_i - (\Sigma\theta_i) \cdot (\Sigma K_i p_i) = \Sigma \theta_i$$

$$\Sigma K_i p_i = \Sigma \theta_i + (\Sigma\theta_i) \cdot (\Sigma K_i p_i) = (1 + \Sigma K_i p_i) \Sigma \theta_i$$

a tak získáme výraz:

$$\Sigma \theta_i = \frac{\Sigma K_i p_i}{1 + \Sigma K_i p_i} \quad (6-55)$$

Jelikož výraz ve jmenovateli je konstantou, je rovnice (6-55) splněna tehdy, když:

$$\theta_i = \frac{K_i p_i}{1 + \Sigma K_i p_i} \quad (6-56)$$

Rovnice (6-56) je obecným řešením pro adsorpční izotermu při koadsorpci libovolného počtu adsorbátů. Pro konkrétní adsorbáty A, B, ... platí:

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B + \dots + K_X p_X + \dots} \quad (6-56a)$$

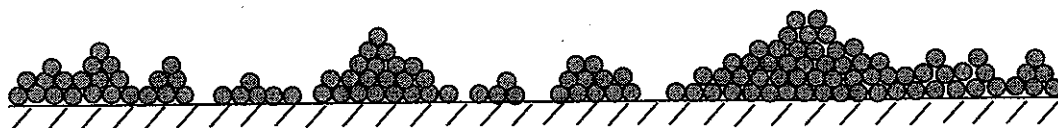
$$\theta_B = \frac{K_B p_B}{1 + K_A p_A + K_B p_B + \dots + K_X p_X + \dots} \quad (6-56a)$$

Roste-li tedy v soustavě počet adsorbátů, projeví se to na adsorpční izotermně každého z nich tím, že ve jmenovateli na pravé straně rovnice přibude jeden člen $K_i p_i$ za každý další adsorbát.

Znalost adsorpční izotermny pro koadsorpci více látek je nesmírně důležitá pro kinetický popis heterogenně katalyzovaných reakcí, protože i při nejjednodušší reakci tohoto typu, heterogenně katalyzované monomolekulární reakci $A \rightarrow P$ se na povrchu katalyzátoru vyskytují nejméně dva adsorbáty - reaktant A a produkt P.

6.4.4 IZOTERMA BET - VÍCEVRSTVÁ ADSORPCE

Izotermny Langmuirova typu jsou vhodné k popisu adsorpční rovnováh, při kterých dochází k silnější vazbě částic adsorbátu k povrchu sorbentu, tj. především pro chemisorpce. Tehdy totiž bývá přiměřeně splněna podmínka jednovrstvé. To je samozřejmě příznivé pro řešení otázek kinetiky heterogenně katalyzovaných reakcí, kdy se nejvíce uplatňuje právě chemisorpce reaktantů. Pro popis fyzisorpce, kdy se část první adsorbované vrstvy pokryje vrstvou druhou a ta zase částečně vrstvou třetí atd., však Langmuirova izoterma nepostačuje. Pro tyto případy odvodili Brunauer, Emmett a Teller izotermu, která je známá pod akronymem složeným z počátečních písmen jejich jmen jako izoterma BET.



Obr. 6.29 Schématické znázornění vícevrstvé adsorpce.

Odvození izotermny BET

Povrch sorbentu na který se rovnovážně adsorboval adsorbát v různých místech v různém počtu vrstev si můžeme rozdělit na frakce θ_i obsazené i vrstvami adsorbátu:

θ_0 - frakce povrchu který je volný, tj. neobsazený adsorbátem;

θ_1 - frakce povrchu obsazeného jednou vrstvou adsorbátu;

θ_2 - frakce povrchu obsazeného dvěma vrstvami adsorbátu;

θ_3 - frakce povrchu obsazeného třemi vrstvami adsorbátu;

⋮

θ_i - frakce povrchu obsazeného i vrstvami adsorbátu;

⋮

Součet všech těchto frakcí musí být roven jedné:

$$\sum \theta_i = 1 \quad (6-57)$$

Ve stavu adsorpční rovnováhy bude pro každou z frakcí povrchu θ_i platit, že úhrnná rychlost tvorby i -té vrstvy adsorbátu je rovna úhrnné rychlosti jejího zániku.

Volný povrch je v rovnováze pouze s plochou obsazenou jednou vrstvou, takže pro něj bude platit rovnovážná podmínka:

$$k_{a,1} p \theta_0 = k_{d,1} \theta_1 \quad (6-58)$$

za které po dosazení $K_1 = k_{a,1}/k_{d,1}$ vyplývá vztah mezi θ_1 a θ_0 :

$$\theta_1 = K_1 p \theta_0 \quad (6-59)$$

K_1 je adsorpční konstanta pro první adsorbovanou vrstvu a $k_{a,1}$ a $k_{d,1}$ jsou rychlostní konstanty adsorpce na volný povrch (vede k tvorbě první vrstvy) a desorpce molekul z první vrstvy.

Povrch obsazený jednou vrstvou je v rovnováze současně s volným povrchem a povrchem obsazeným dvěma vrstvami, takže pro něj platí rovnovážná podmínka:

$$k_{a,1} p \theta_0 + k_{d,2} \theta_2 = k_{d,1} \theta_1 + k_{a,2} p \theta_1$$

takže po vyrušení členů $k_{a,1} p \theta_0$ a $k_{d,1} \theta_1$ (viz rovn. 6-58), zavedení adsorpční konstanty pro druhou vrstvu: $K_2 = k_{a,2}/k_{d,2}$ a dosazení za θ_1 z rovnice (6-59) dostaneme pro θ_2 výraz:

$$\theta_2 = K_2 p \theta_1 = \theta_0 K_1 K_2 p^2 \quad (6-60)$$

Analogicky, pro povrch obsazený dvěma vrstvami, který je v simultánní rovnováze s povrchy obsazenými jednou a třemi vrstvami, platí rovnovážná podmínka:

$$k_{a,2} p \theta_1 + k_{d,3} \theta_3 = k_{d,2} \theta_2 + k_{a,3} p \theta_2$$

z níž po vyrušení členů $k_{a,2} p \theta_1$ a $k_{d,2} \theta_2$ a dosazení $K_3 = k_{a,3}/k_{d,3}$ dostaneme:

$$\theta_3 = K_3 p \theta_2 = \theta_0 K_1 K_2 K_3 p^3 \quad (6-61)$$

Stejným postupem snadno odvodíme obecný vztah pro frakci povrchu θ_i , která je v rovnováze s frakcemi θ_{i-1} a θ_{i+1} :

$$\theta_i = K_i p \theta_{i-1} = \theta_0 K_1 K_2 K_3 \dots K_i p^i \quad (6-62)$$

Obecně jsou adsorpční konstanty $K_1 \dots K_i \dots$ různé. Pro účely odvození analytického vztahu pro adsorpční izotermu lze však udělat aproximaci týkající se adsorpčních konstant pro druhou a vyšší adsorpční vrstvy. Tyto vrstvy adsorbovaných částic totiž interagují s částicemi stejného druhu, takže jejich adsorpční konstanty můžeme v prvním přiblížení považovat za stejné, tj.:

$$K_2 = K_3 = K_4 = \dots = K_i = \dots = K \quad (6-63)$$

První vrstva adsorbátu interaguje přímo se sorbentem a bude jí příslušet adsorpční konstanta $K_1 \neq K$. Adsorpční konstantu K_1 však můžeme rovněž vyjádřit pomocí konstanty K

zavedením konstanty úměrnosti C mezi K_1 a K . Pro frakci povrchu θ_i pak dostaneme vztah:

$$\theta_i = C\theta_0(Kp)^i \quad (\text{kde: } C = K_1/K \text{ a } i = 1, 2, 3, \dots, \infty) \quad (6-64)$$

Po dosazení z tohoto vztahu do rovnice (6-57) získáme vztah pro θ_0 :

$$\Sigma\theta_i = 1 = \theta_0 + \theta_1 + \theta_2 + \theta_3 + \dots + \theta_i + \dots \quad (6-65)$$

$$\begin{aligned} 1 &= \theta_0 + \Sigma C\theta_0(Kp)^i = \theta_0 + C\theta_0\Sigma(Kp)^i \\ &= \theta_0\{1 + CKp[1 + Kp + (Kp)^2 + \dots + (Kp)^{i-1} + \dots]\} \end{aligned} \quad (6-66)$$

Součet v hranatých závorkách na pravé straně rovnice (6-64) je součtem geometrické řady s kvocientem Kp , který je pro $Kp < 1$ (viz dále) roven $1/(1 - Kp)$. Odtud dostaneme:

$$\begin{aligned} 1 &= \theta_0 \left(1 + \frac{CKp}{1 - Kp} \right) = \theta_0 \frac{1 - Kp + CKp}{1 - Kp} = \frac{1 + (C - 1)Kp}{1 - Kp} \\ \theta_0 &= \frac{1 - Kp}{1 + (C - 1)Kp} \end{aligned} \quad (6-67)$$

Nyní si odvodíme vztah pro hmotnost adsorbátu, m , zachycené při vícevrstvé adsorpci na jednotkové ploše sorbentu. Pro tento účel si zavedeme veličinu m_s , hmotnost monomolekulární vrstvy adsorbátu plně pokrývající jednotkový povrch daného sorbentu. Potom hmotnost adsorbátu, m_i , zachyceného na i -té frakci povrchu pokryté i vrstvami bude rovna:

$$m_i = m_s i \theta_i \quad (6-68)$$

a pro celkovou hmotnost zachyceného adsorbátu bude platit s přihlédnutím k (6-64) vztah:

$$\begin{aligned} m &= \Sigma m_i = m_s \Sigma i \theta_i = m_s C \theta_0 \Sigma i (Kp)^i = \\ &= m_s C \theta_0 Kp [1 + 2Kp + 3(Kp)^2 + \dots + i(Kp)^{i-1} + \dots] \end{aligned} \quad (6-69)$$

Vynásobíme-li součet v poslední hranaté závorce členem $(1 - Kp)$, dostaneme součet geometrické řady s prvním členem 1 a kvocientem Kp , figurující v rovnici (6-66), který je roven

$1/(1 - Kp)$. Odtud vyplývá následující úprava rovnice (6-69):

$$m = \frac{m_s C \theta_0 Kp}{1 - Kp} [1 + Kp + (Kp)^2 + (Kp)^3 + \dots + (Kp)^{i-1} + \dots] = \frac{m_s C \theta_0 Kp}{(1 - Kp)^2} \quad (6-70)$$

Po dosazení za θ_0 z rovnice (6-67) pak dostaneme rovnici adsorpční izotermy BET ve tvaru:

$$m = \frac{m_s C \theta_0 K p}{(1 - K p)^2} = \frac{m_s C K p}{(1 - K p)[1 + (C - 1)K p]} \quad (6-71)$$

Tuto rovnici lze dále upravit do lépe použitelné formy na základě následující úvahy. Jak je patrné, pro nízké tlaky, kdy členy ve jmenovateli obsahující součin Kp lze vůči jedničkám zanedbat, bude $m = m_s C K p$ lineárně růst s tlakem. Budeme-li tlak v plynné fázi zvyšovat až na tlak nasycených par zkapalněného plynu, tj. na kondenzační tlak plynu p_0 , bude hmotnost "adsorbovaného" plynu narůstat nedefinovaným způsobem - limitovat k nekonečnu - protože tehdy plyn kondenzuje i bez přítomnosti sorbentu. K tomu podle rovnice (6-71) může dojít tehdy, když:

$$1 - K p = 1 - K p_0 = 0 \quad (6-72)$$

Odtud vyplývá, že:

$$K = 1/p_0 \quad (6-73)$$

kde p_0 je kondenzační tlak plynu při dané teplotě. Dosazením za K z (6-73) do (6-71) dostaneme rovnici izotermy BET:

$$m = \frac{\frac{m_s C p}{p_0}}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \left[1 + (C - 1) \frac{p}{p_0}\right]} = \frac{m_s C p}{(p_0 - p) \left[1 + (C - 1) \frac{p}{p_0}\right]} \quad (6-74)$$

která se obvykle používá v linearizovaném recipročním tvaru:

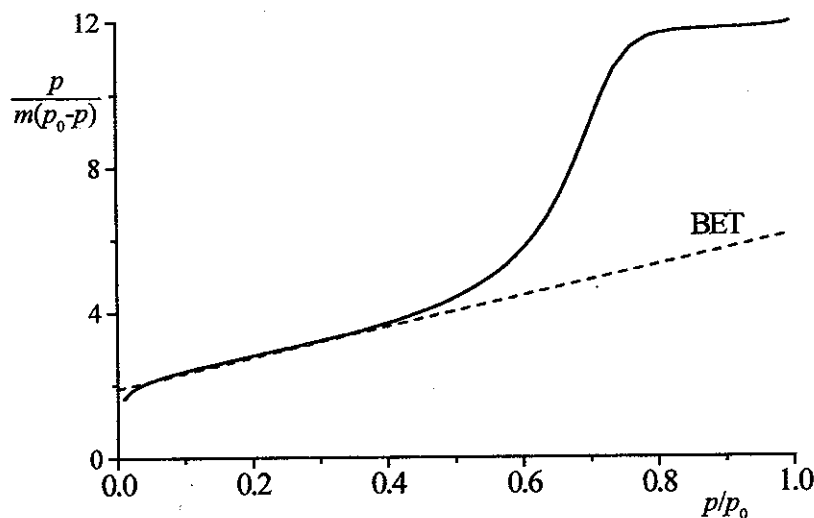
$$\frac{p}{m(p_0 - p)} = \frac{1}{C m_s} + \frac{C - 1}{C m_s} \frac{p}{p_0} \quad (6-75)$$

Průběh reálné izotermy BET je ukázán v obr. 6.30. Ačkoliv výnos podle rovnice (6-75) má být lineární, ve skutečnosti tomu tak nebývá a linearita je obvykle splněna jen v oblasti relativních tlaků p/p_0 od 0,05 do 0,40.

Vztah mezi izotermou BET a Langmuirovou izotermou získáme z rovnice (6-74), budeme-li uvažovat oblast nízkých tlaků, kdy $p_0 - p \cong p_0$, a hodnotu konstanty $C \gg 1$. Tehdy rovnice izotermy BET přejde na Langmuirovu izotermu:

$$m = m_s \frac{\frac{C}{p_0 - p} p}{1 + \frac{(C - 1)}{p_0} p} \cong m_s \frac{\frac{C}{p_0} p}{1 + \frac{C}{p_0} p} = m_s \frac{K_1 p}{1 + K_1 p} \quad (6-76)$$

Tento přechod je logický, neboť podmínka $C \gg 1$ znamená, že hodnota adsorpční konstanty první vrstvy, K_1 , je podstatně vyšší než je hodnota adsorpční konstanty pro kondenzaci dalších vrstev, takže monomolekulární adsorpce, pro kterou platí Langmuirova izoterma, je favorizována před adsorpcí vícevrstvou.



Obr. 6.30. Reálný průběh izotermy BET v linearizovaném tvaru (6-75); sorbent - mesoporézní alumina s póry o průměru 5,1 nm, specifický povrch 223 m²/g, specifický objem pórů 0,414 cm³/g; (obrázek poskytnut Ing. J. Čejkou z ÚFCH J.H. AV ČR v Praze).

Praktický význam adsorpční izotermy BET spočívá především v tom, že se využívá k stanovení specifických povrchů porézních sorbentů. Při těchto stanoveních se zjistí rovnovážné hmotnosti adsorbovaného plynu (obecně jeho množství, které lze např. vyjádřit též jako jeho objem nebo látkové množství) připadající na jednotkovou hmotnost sorbentu při různých tlacích p a tato data se zpracují podle rovnice (6-75). Úsek této závislosti je roven $1/Cm_s$ a její směrnice je rovna $(C - 1)/Cm_s$. Podíl směrnice a úseku této závislosti je tedy roven hodnotě $(C - 1)$. Odtud určíme hodnotu konstanty C a z ní a z hodnoty úseku určíme hodnotu m_s - hmotnost (množství) adsorbátu potřebného k pokrytí celého povrchu sorbentu jeho monomolekulární vrstvou. Z hodnoty m_s pak určíme počet molekul, N_s , potřebný k pokrytí povrchu sorbentu, ze známých geometrických parametrů molekul adsorbátu vypočteme plochu σ , kterou zabírá jedna jeho adsorbovaná molekula a specifický povrch sorbentu (plocha/hmotnost) vypočteme jako součin $N_s\sigma$.

Specifický povrch porézního sorbentu je jednou z jeho základních charakteristik rozhodujících o použitelnosti sorbentu v oblasti chromatografických metod a heterogenní katalýzy. K jeho stanovení se používají především vzácné plyny, zejména argon a krypton, protože jejich geometrické parametry i stavové chování (p - V - T) jsou dobře známé. Lze však použít i jiné látky s většími molekulami, které svými geometrickými parametry odpovídají předpokládaným reaktantům. Z podstaty struktury porézních látek totiž vyplývá, že jejich absolutní vnitřní povrch nelze stanovit - stanovená experimentální hodnota vždy představuje vnitřní povrch dostupný pro molekuly dané velikosti. Proto je vždy nutné příslušný údaj o specifickém vnitřním povrchu sorbentu doplnit i látkou a metodou jeho stanovení.

6.4.5 HETEROGENNÍ KATALÝZA - RYCHLOSTNÍ ROVNICE

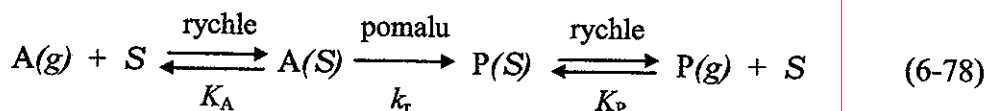
Heterogenně katalyzované reakce se odehrávají na površích katalyzátorů, kde se nacházejí jejich aktivní centra. Jejich rychlost proto vztahujeme na jednotkovou plochu katalyzátoru, S_k , (nebo na jednotkovou hmotnost katalyzátoru, jehož specifický povrch obvykle známe) protože takto definovaná rychlost je intenzivní veličinou:

$$v = \frac{1}{v_i} \frac{1}{S_k} \frac{dc_i}{dt} \quad \text{resp.} \quad v = \frac{1}{v_i} \frac{1}{S_k} \frac{dp_i}{dt} \quad (6-77)$$

V rychlostních rovnicích těchto reakcí pak místo koncentrací nebo parciálních tlaků komplexů substrát - katalyzátor, substrát - meziprodukt nebo substrát - produkt figurují frakce povrchu katalyzátoru θ_i obsazeného příslušnými i -tými částicemi.

MONOMOLEKULÁRNÍ POVRCHOVÉ REAKCE

Mechanismus nejjednodušší heterogenně katalyzované reakce, která vedle adsorpčních dějů zahrnuje pouze jedinou, formálně monomolekulární reakci, popisuje následující reakční schéma:



kde K_A a K_P jsou adsorpční konstanty reaktantu a produktu a k_r je rychlostní konstanta přeměny adsorbovaného reaktantu na adsorbovaný produkt, pro kterou platí vztahy vyplývající z teorie aktivovaného komplexu. Rychlost této reakce bude řízena chemickým dějem, takže pro ni bude platit rychlostní rovnice:

$$v = \frac{1}{S_k} \frac{dp_P}{dt} = k_r \theta_A \quad (6-79)$$

Z reakčního schématu (6-78) je zřejmé, že na povrchu katalyzátoru jsou simultánně adsorbovány nejméně 2 látky: reaktant A a produkt P. Pro výpočet veličiny θ_A proto musíme použít Langmuirovu izotermu platnou pro koadsorpci dvou látek (viz rovnice 6-56). Dosazením za θ_A do předcházející rovnice získáme rychlostní rovnici:

$$v = k_r \theta_A = \frac{k_r K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_P p_P} \quad (6-80)$$

Ve jmenovateli této rovnice je součet tří členů, takže je nutné diskutovat limitní případy jejího řešení, které jsou celkem tři.

a) Reaktant i produkt se adsorbují slabě: $K_A p_A \ll 1$ $K_P p_P \ll 1$; tehdy je

$$v = k_r K_A p_A \quad (6-81)$$

takže reakční rychlost lineárně stoupá s parciálním tlakem reaktantu. Reakce se tedy řídí kinetikou reakcí prvního řádu.

b) Reaktant se adsorbuje silně, produkt slabě: $K_{AP_A} \gg 1$ $K_{PP_P} \ll 1$; tehdy je

$$v = k_r \quad (6-82)$$

a reakce se řídí kinetikou reakcí nultého řádu. Z molekulárního hlediska to znamená, že katalyzátor pracuje v **nasyceném (saturovaném) režimu** - prakticky všechna jeho aktivní místa jsou obsazena reaktantem A, takže další zvyšování parciálního reaktantu nemá na rychlost reakce vliv.

c) Reaktant se adsorbuje slabě, produkt silně: $K_{AP_A} \ll 1$ $K_{PP_P} \gg 1$; tehdy je

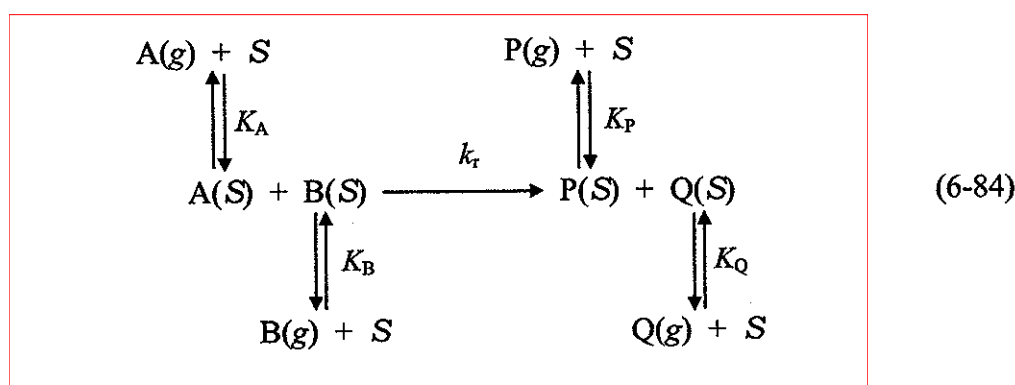
$$v = \frac{k_r K_A p_A}{K_P p_P} \quad (6-83)$$

V tomto případě se jedná o **autoinhibovanou** reakci. Značná část povrchu katalyzátoru je pokrytá produktem P, který brání adsorpci reaktantu A, tj. tvorbě komplexu katalyzátor - substrát. Tím, že jsme použili izotermy pro kompetitivní koadsorpci, automaticky předjímáme, že se jedná o případ autoinhibice kompetitivního typu.

BIMOLEKULÁRNÍ POVRCHOVÉ REAKCE

Pro bimolekulární heterogenně katalyzované reakce byly navrženy dva typy reakčních mechanismů: (i) Langmuirův-Hinschelwoodův, který předpokládá reakci dvou adsorbovaných reaktantů a (ii) Ridealův - Eleyův, který předpokládá reakci adsorbovaného reaktantu s neadsorbovanou molekulou přicházející z plynné fáze.

(i) **Langmuirův-Hinschelwoodův mechanismus**, předpokládající chemickou přeměnu dvou adsorbovaných reaktantů (viz obr. 6-22), popisuje následující reakční schéma:



Pro rychlost takto probíhající reakce bude platit obecná rychlostní rovnice:

$$v = dp_P/Sdt = dp_Q/Sdt = k_r \theta_A \theta_B \quad (6-85)$$

do které můžeme za $\theta_A \theta_B$ dosadit ze vztahu (6-56) pro kompetitivní koadsorpci více adsorbátů na jeden sorbent. Ve jmenovateli obou adsorpčních izoterem budou 4 členy $K_i p_i$, jeden za každou z adsorbovaných částic. Tak dostaneme rychlostní rovnici:

$$v = k_r \theta_A \theta_B = \frac{k_r K_A K_B p_A p_B}{(1 + K_A p_A + K_B p_B + K_P p_P + K_Q p_Q)^2} \quad (6-86)$$

Tato rovnice dává pro různé limitní případy následující řešení.

a) Reaktanty i produkty se adsorbují slabě: $\Sigma K_i p_i \ll 1$; tehdy je:

$$v = k_r K_A K_B p_A p_B = k_{\text{exp}} p_A p_B \quad (6-87)$$

a rychlostní rovnice reakce odpovídá reakcím s kinetikou druhého řádu.

b) Reaktanty se adsorbují slabě, produkty silně: $K_A p_A$ a $K_B p_B \ll 1$, $K_P p_P$ a $K_Q p_Q \gg 1$;

$$v = \frac{k_r K_A K_B p_A p_B}{(K_P p_P + K_Q p_Q)^2} \quad (6-88)$$

Tehdy se jedná o autoinhibovanou reakci.

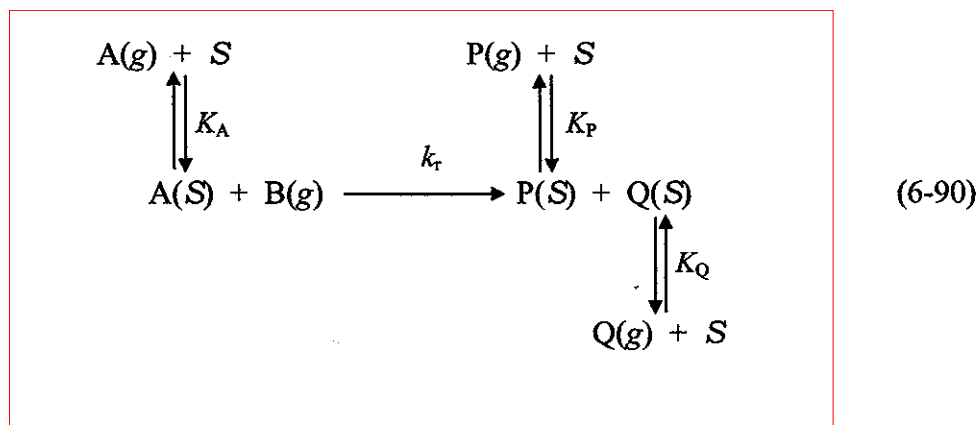
c) Jeden z reaktantů se adsorbuje podstatně silněji než nežli druhý reaktant a oba produkty: $K_A p_A \gg 1$, $K_B p_B, K_P p_P$ a $K_Q p_Q \ll 1$. Tehdy rovnice (6-86) nabývá tvar:

$$v = \frac{k_r K_B p_B}{K_A p_A} \quad (6-89)$$

(neboť ve jmenovateli rovnice 6-86 se vyskytuje kvadrát členu v závorce), takže se setkáváme s případem, kdy reakce je inhibována jedním ze substrátů, tj. s případem **inhibice substrátem** resp. **substrátová inhibice**.

Vysvětlení podstaty substrátové inhibice na molekulové úrovni je následující. K uskutečnění povrchové bimolekulární chemické reakce je nutná přítomnost dvou adsorbovaných reaktantů. Je-li převažující většina povrchu obsazena jedním z reaktantů, nemá druhý reaktant příležitost adsorbovat se, koncentrace jeho aktivní formy na povrchu katalyzátoru je nízká a katalyzovaná reakce pak probíhá pomalu. Z této úvahy zároveň vyplývá, že pro průběh reakce je při libovolných dalších podmínkách optimální, když pokrytí povrchu katalyzátoru oběma reaktanty je stejné: $\theta_A = \theta_B$ resp. $K_A p_A = K_B p_B$.

(i) **Ridealův-Eleyův mechanismus** předpokládá chemickou adsorbované částice s částicí přicházející z plynné fáze:



Pro rychlost takto probíhající reakce bude platit obecná rychlostní rovnice:

$$v = dp_P/Sdt = dp_Q/Sdt = k_r \theta_A p_B \quad (6-91)$$

ze které po dosazení za θ_A ze vztahu (6-56) dostaneme rychlostní rovnici:



Obr. 6.31. Schéma mechanismu povrchové bimolekulární reakce podle Rideala a Eleye.

$$v = k_r \theta_A p_B = \frac{k_r K_A p_A p_B}{1 + K_A p_A + K_P p_P + K_Q p_Q} \quad (6-92)$$

jejíž jmenovatel, na rozdíl od rovnice (6-86), není kvadratický. Z tohoto vztahu vyplývají následující limitní případy:

a) Pro slabou adsorpci substrátu i produktů: $1 \gg K_A p_A + K_P p_P + K_Q p_Q$, je

$$v = k_r K_A p_A p_B = k_{\text{exp}} p_A p_B \quad (6-93)$$

a reakce probíhá s kinetikou druhého řádu.

b) Když se reaktant adsorbuje slabě a produkty silně: $K_A p_A \ll 1$, $K_P p_P$ a $K_Q p_Q \gg 1$;

$$v = \frac{k_r K_A p_A p_B}{(K_P p_P + K_Q p_Q)^2} \quad (6-94)$$

jedná se o autoinhibovanou reakci.

c) Když se substrát A adsorbuje silně a produkty málo: $K_A p_A \gg 1$, $K_P p_P$ a $K_Q p_Q \ll 1$;

$$v = k_r p_B \quad (6-93)$$

takže se jedná o reakci prvního řádu.

Experimentální poznatky ukazují, že Langmuirovův-Hinshelwoodův mechanismus povrchových reakcí je běžnější než mechanismus, který navrhli Rideal a Eley.