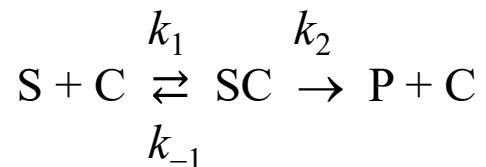


KATALYYSI

Katalyytti aine, joka nopeuttaa reaktiota, mutta sen ainemäärässä ei tapahdu muutoksia reaktion aikana. Katalyytti ei vaikuta reaktion tasapainoon, se vain nopeuttaa sitä. Katalyytti toimii yleensä siten, että se osallistuu reaktioon lyhytaikaisena välituotteena. jolloin reaktio-mekanismi muuttuu.

Yksinkertainen mekanismi voi olla seuraavanlainen



missä	S	lähtöaine eli substraatti
	C	katalyytti
	SC	substraatti-katalyytti-kompleksi
	P	tuote

A?

Tuotteen muodostumisnopeus on

$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = k_2[\text{SC}]$$

SC on lyhytikäinen välituote, jolle voidaan tehdä vakiotilaoletus:

$$\frac{d[\text{SC}]}{dt} = k_1[\text{S}][\text{C}] - (k_{-1} + k_2)[\text{SC}] = 0$$

$$\Rightarrow [\text{SC}] = \frac{k_1[\text{S}][\text{C}]}{k_{-1} + k_2} = \frac{[\text{S}][\text{C}]}{K_m} \quad \text{missä} \quad K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

Näin ollen tuotteen muodostumisnopeus on

$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = k_2 \frac{[\text{S}][\text{C}]}{K_m}$$

[S] ja [C] voivat olla vaikeita määrittää, mutta ainetaseen mukaan

$$[\text{S}]_0 = [\text{S}] + [\text{SC}] + [\text{P}]$$

$$[\text{C}]_0 = [\text{C}] + [\text{SC}]$$

Tarkastellaan vain reaktion alkuvaiheita, jolloin $[\text{P}] \approx 0$.

Ainetaseiden avulla saadaan

$$[\text{SC}] = \frac{[\text{S}][\text{C}]}{K_m} = \frac{([\text{S}]_0 - [\text{SC}])([\text{C}]_0 - [\text{SC}])}{K_m}$$

eli

$$[\text{SC}] = \frac{[\text{S}]_0[\text{C}]_0 - [\text{SC}][\text{C}]_0 - [\text{S}]_0[\text{SC}] + [\text{SC}]^2}{K_m}$$

Olosuhteet valitaan siten, että $[\text{SC}]$ on pieni eli $[\text{SC}]^2 \approx 0$. Tällöin

$$[\text{SC}] = \frac{[\text{S}]_0[\text{C}]_0}{[\text{S}]_0 + [\text{C}]_0 + K_m}$$

ja alkunopeudelle saadaan yhtälö

$$R_0 = \left(\frac{d[\text{P}]}{dt} \right)_0 = \frac{k_2[\text{S}]_0[\text{C}]_0}{[\text{S}]_0 + [\text{C}]_0 + K_m}$$

Yleensä $[C]_0 \ll [S]_0$. Nopeusyhtälö on tällöin

$$R_0 = \left(\frac{d[P]}{dt} \right)_0 = \frac{k_2[S]_0[C]_0}{[S]_0 + K_m}$$

Pienillä substraattikonsentraatioilla
 $[S]_0 < K_m$, jolloin

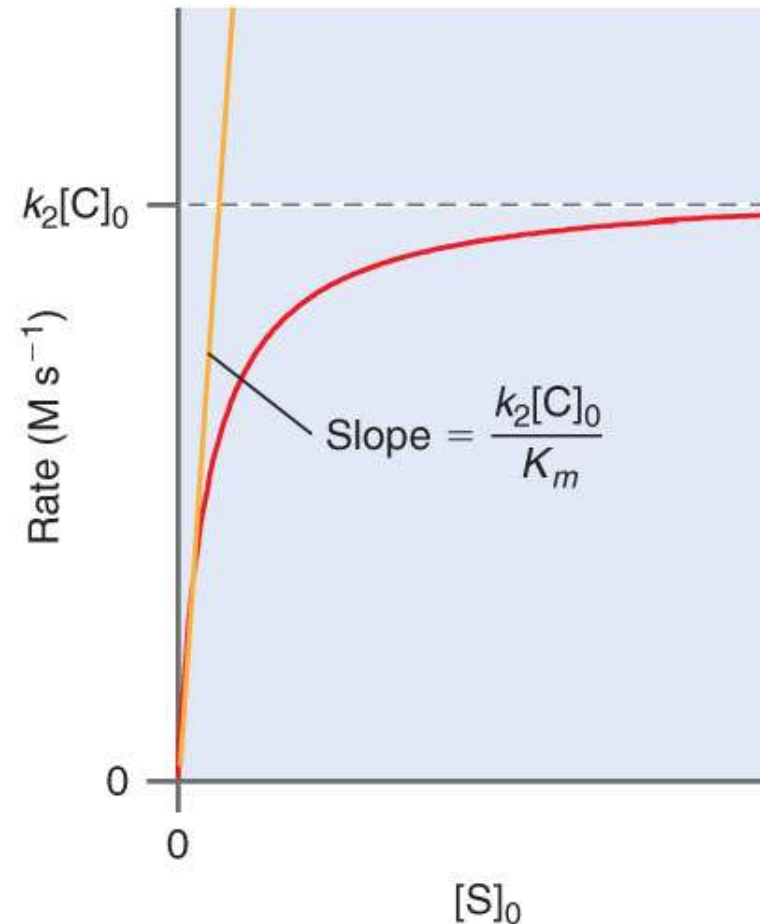
$$R_0 = \frac{k_2[C]_0}{K_m} [S]_0$$

eli reaktio on 1. kertalukua substraatin suhteen.

Suurilla substraattikonsentraatioilla
 $[S]_0 > K_m$, jolloin

$$R_0 = k_2[C]_0 = R_{\max}$$

eli nopeus on riippumaton substraatin konsentraatiosta.



Ensyymikatalyyttisen reaktion alkunopeuden riippuvuus substraatin alkukonsentraatiosta $[S]_0$ (punainen käyrä). $[C]_0$ pidetty vakiona.

Nopeusyhtälö voidaan myös saattaa lineaariseen muotoon

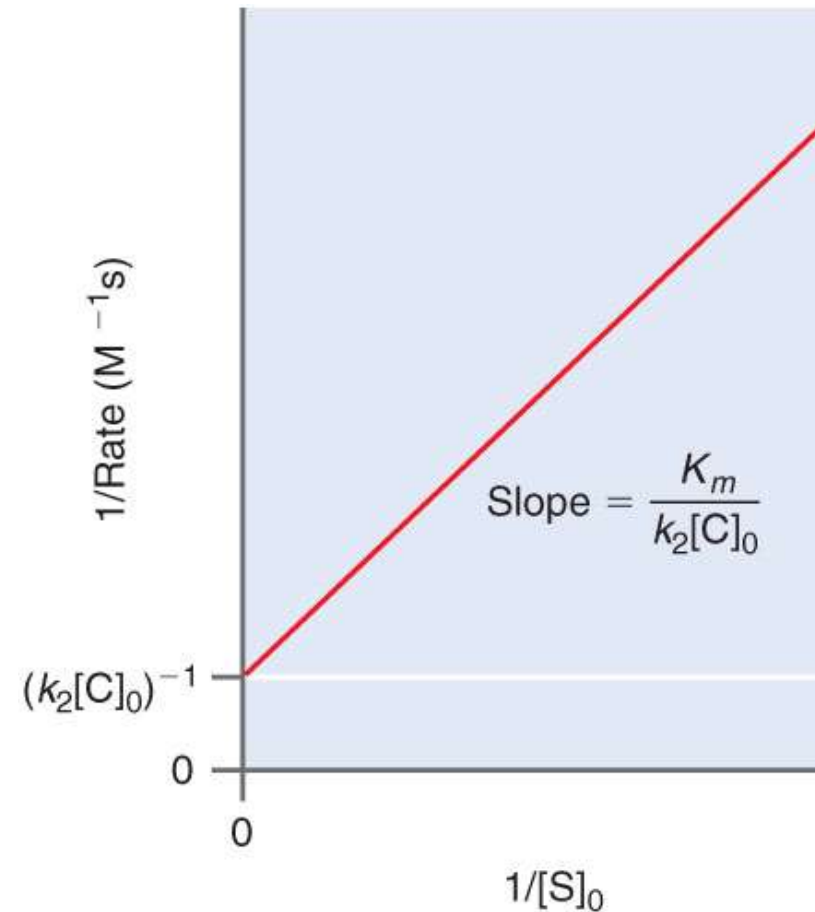
$$\frac{1}{R_0} = \left(\frac{K_m}{k_2[C]_0} \right) \frac{1}{[S]_0} + \frac{1}{k_2[C]_0}$$

Tällöin

$$\frac{1}{R_0} = f([S]_0^{-1})$$

on suora.

Kertoimet K_m ja k_2 voidaan määrätä kulmakertoimesta ja leikkauspisteestä, kun $[C]_0$ tunnetaan.



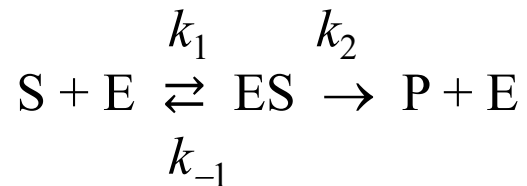
Entsyymikatalyyttisen reaktion alkunopeuden käänteisarvon riippuvuus substraatin alkunopeuden käänteisarvosta.

Entsyymikatalyysi

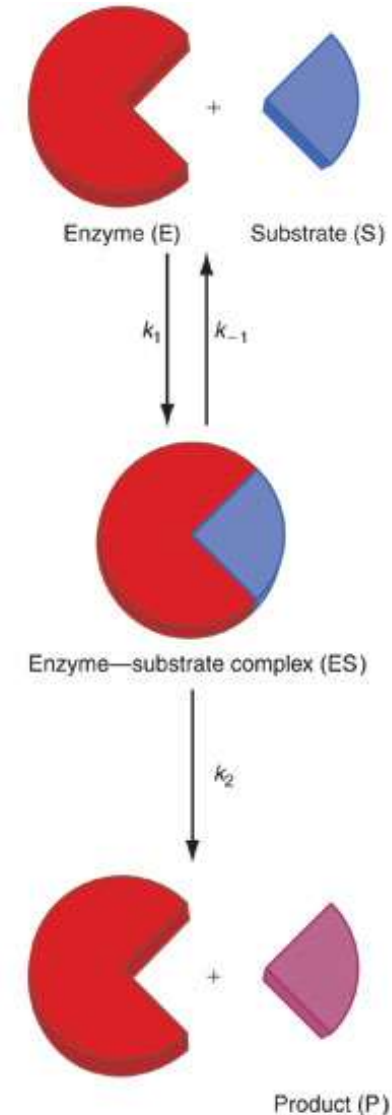
Entsyymit ovat proteiineja, jotka katalysoivat kemiallisia reaktioita elävissä organismeissa eli ne ovat biokemiallisten reaktioiden katalyyttejä.

Entsyymikatalyysi on yleensä homogeeninen (tapahtuu yhdessä faasissa) ja erittäin spesifinen.

Entsyymikatalyysi oletetaan tapahtuvan yleisen katalyysimekanismin mukaisesti (Michaelis-Menten mekanismi)



missä E on entsyymi.



A?

Koska $[E]_0 \ll [S]_0$, saadaan tuotteen muodostumisnopeudelle

$$R_0 = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2[S]_0[E]_0}{[S]_0 + K_m} = \frac{R_{\max}[S]_0}{[S]_0 + K_m} \quad \text{Michaelis-Menten nopeusyhtälö}$$

missä K_m on Michaelisin vakio.

Lineaarisessa muodossa

$$\frac{1}{R_0} = \left(\frac{K_m}{k_2[E]_0} \right) \frac{1}{[S]_0} + \frac{1}{k_2[E]_0} \quad \text{Lineweaver-Burk yhtälö}$$

Kuvaajan $1/R_0$ vs. $1/[S]_0$ leikkauspisteestä voidaan määrätä k_2 ja kulmakertoimesta K_m .

Nopeuskerroin k_2 on nimeltään ”turnover number”, koska se kuvaa montako substraattimolekyyliä yksi entsyymimolekyyli pystyy muuntamaan tuotteeksi aikayksikössä. Raja-arvona suurilla substraattikonsentraatioilla saadaan

$$R_0 = k_2[E]_0 = R_{\max} \quad \text{eli} \quad k_2 = \frac{R_{\max}}{[E]_0}$$

Yleensä $k_2 \approx 1 \text{ s}^{-1} - 10^5 \text{ s}^{-1}$ fysiologisissa olosuhteissa.

Values of k_{cat} (Turnover Number) for Some Enzymes

Enzyme	k_{cat} (sec ⁻¹)
Catalase	40,000,000
Carbonic anhydrase	1,000,000
Acetylcholinesterase	14,000
Penicillinase	2,000
Lactate dehydrogenase	1,000
Chymotrypsin	100
DNA polymerase I	15
Lysozyme	0.5

$$k_{cat} = k_2$$

Enzymes Whose k_{cat}/K_m Approaches the Diffusion-Controlled Rate of Association with Substrate

Enzyme	Substrate	k_{cat} (sec ⁻¹)	K_m (M)	k_{cat}/K_m (sec ⁻¹ M ⁻¹)
Acetylcholinesterase	Acetylcholine	1.4×10^4	9×10^{-5}	1.6×10^8
Carbonic anhydrase	CO ₂	1×10^6	0.012	8.3×10^7
	HCO ₃ ⁻	4×10^5	0.026	1.5×10^7
Catalase	H ₂ O ₂	4×10^7	1.1	4×10^7
Crotonase	Crotonyl-CoA	5.7×10^3	2×10^{-5}	2.8×10^8
Fumarase	Fumarate	800	5×10^{-6}	1.6×10^8
	Malate	900	2.5×10^{-5}	3.6×10^7
Triosephosphate isomerase	Glyceraldehyde-3-phosphate*	4.3×10^3	1.8×10^{-5}	2.4×10^8
β -Lactamase	Benzylpenicillin	2×10^3	2×10^{-5}	1×10^8

Suhde k_{cat}/K_m on mitta entsyymin tehokkuudesta eri substraattien suhteen.

Esimerkki

Entsyymi nimeltä kymotrypsiini katalysoi metyylihydrokinnamaatin hydrolyysiä. Lämpötilassa 25 °C ja pH:ssa 7.6 reaktion alkunopeus riippuu substraatin alkukonsentraatiosta seuraavasti:

$10^3 [S]_0 / \text{mol dm}^{-3}$	30.8	8.57	2.24	0.32
$10^8 R_0 / \text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$	20.0	15.0	7.5	1.5

Laske reaktion maksiminopeus.

Merkitään: kymotrypsiini = E. metyylihydrokinnamaatti = S

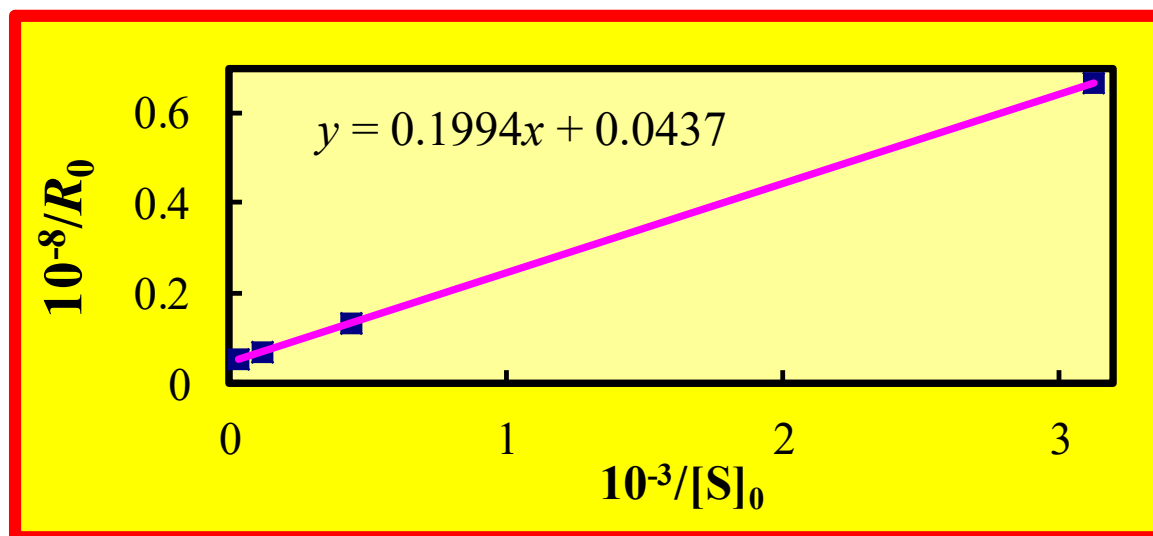
$$\text{Reaktion alkunopeus } R_0 = \frac{k_2[E]_0[S]_0}{K_m + [S]_0}$$

Kun $[S]_0$ kasvaa. kasvaa R_0 . kunnes saavutetaan maksiminopeus:

$$\lim_{[S]_0 \rightarrow \infty} R_0 = k_2[E]_0 = R_{\max}$$

Tarvitaan k_2 ja $[E]_0$. Lineweaver-Burk -yhtälö:

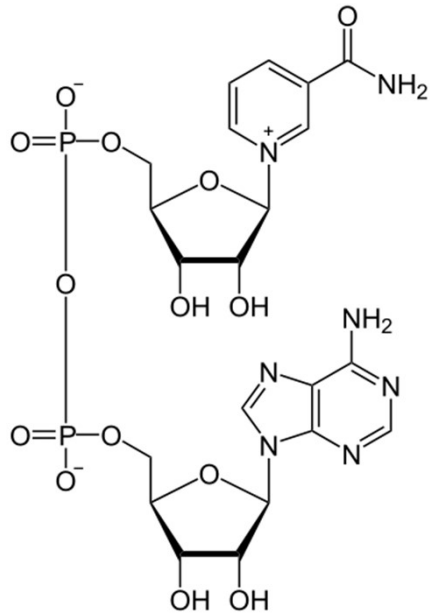
$$\frac{1}{R_0} = \frac{1}{k_2[E]_0} + \frac{K_m}{k_2[E]_0[S]_0}$$



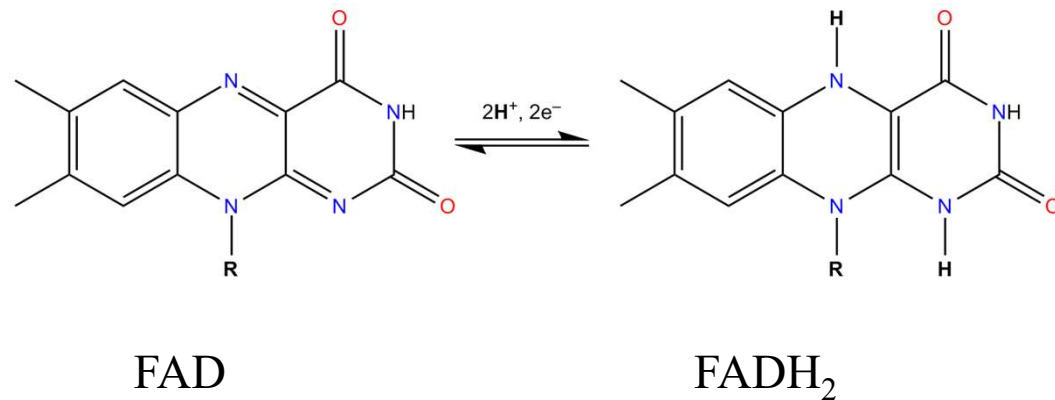
Leikkauspiste = 0.0437 ja kulmakerroin = 0.1994. Näistä saadaan:

$$R_{\max} = k_2[E]_0 = (4.37 \times 10^6)^{-1} = 2.29 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{dm}^3\text{s}).$$

Useimmat entsyymit vaativat toimiakseen ns. koentsyymin tai kofaktorin. Klassisessa Michaelis-Menten-kinetiikassa tätä ei suoranaisesti ole näkyvillä, vaan vakiot K_m ja turnover number on yleensä määritetty kofaktoriylimäärän kanssa. Tunnetuimpia kofaktoreita ovat mm. nikotiiniamidi adeniini dinukleotidi (NAD) ja flaviini adeniini dinukleotidi (FAD), jotka toimivat solun metaboliassa elektronin välittäjinä. NAD^+ on läsnä kaikissa elävissä soluissa.



NAD^+ :n rakenne

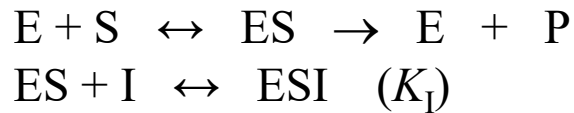


FAD:n redox-reaktio

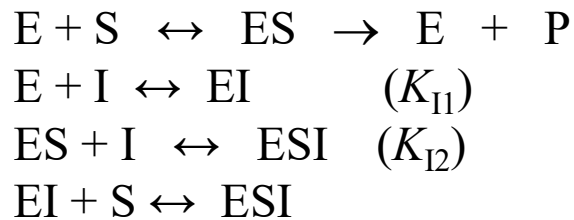
Monet lääkkeet tai myrkyt toimivat entsyymien inhibiittoreina. High Throughput Screening (HTS)-mittauksissa substraatille määrätään usein IC50-arvo, eli substraattikonsentraatio, joka hidastaa entsyymin toimintaa 50 %. Inhibitiomekanismit jaetaan perinteisesti kolmeen kategoriaan:



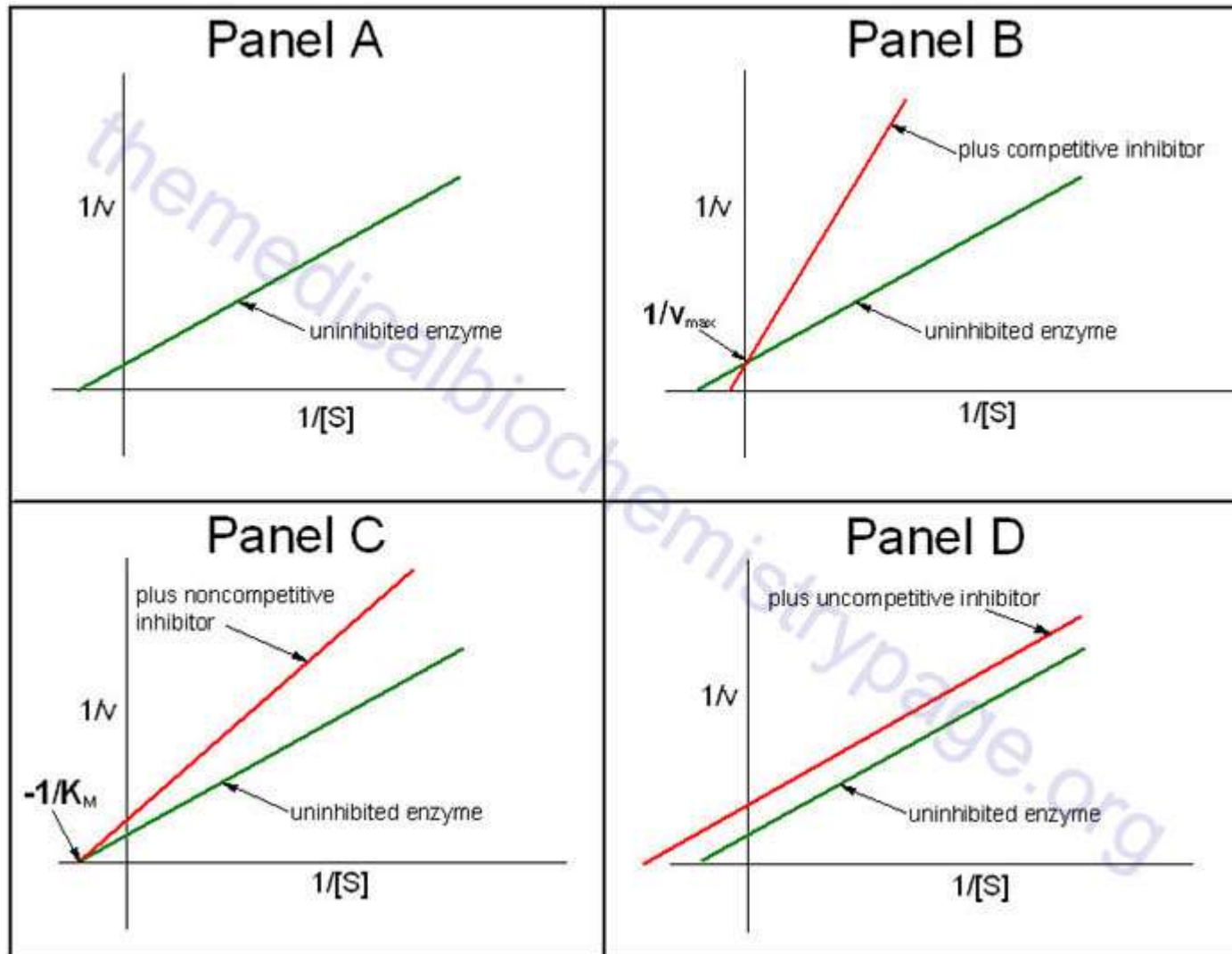
$$R = \frac{R_{\max} [S]}{K_m (1 + [I] / K_I) + [S]} \quad \begin{array}{l} \text{Competitive} \\ \text{(Panel B)} \end{array}$$



$$R = \frac{R_{\max} [S]}{K_m + [S](1 + [I] / K_I)} \quad \begin{array}{l} \text{Uncompetitive} \\ \text{(Panel D)} \end{array}$$



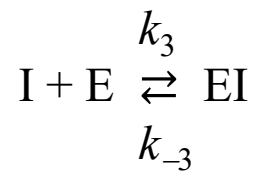
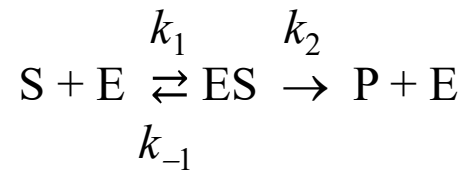
$$R = \frac{R_{\max} [S]}{K_m (1 + [I] / K_{I1}) + [S](1 + [I] / K_{I2})} \quad \begin{array}{l} \text{Noncompetitive} \\ \text{(Panel C)} \end{array}$$



Eri inhibitiomekanismien vaikutus Lineweaver-Burk-suoriin.

Kilpaileva inhibiittori entsyymikatalyysissä

Kilpailevan inhibiittorin läsnäollessa mekanismi voidaan usein esittää seuraavasti



missä I inhibiittori
EI entsyymi-inhibiittori-kompleksi

A?

Entsyymien ainetasapainon mukaan $[E]_0 = [E] + [EI] + [ES]$. Jos $k_1, k_{-1}, k_3, k_{-3} \gg k_2$ voidaan olettaa että molemmat käänteiset reaktiot ovat tasapainossa. Tällöin

$$K_s = \frac{[S][E]}{[ES]} = \frac{k_{-1}}{k_1} \quad \text{ja} \quad K_i = \frac{[E][I]}{[EI]}$$

Koska $k_{-1} \gg k_2$

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

Sijoittamalla entsyymien ainetasapainoon saadaan entsyymien alkukonsentraatiolle

$$[E]_0 = \frac{K_m [ES]}{[S]} + \frac{[E][I]}{K_i} + [ES]$$

$$[E]_0 = \frac{K_m [ES]}{[S]} + \left(\frac{K_m [ES]}{[S]} \right) \frac{[I]}{K_i} + [ES] = [ES] \left(\frac{K_m}{[S]} + \frac{K_m [I]}{[S]K_i} + 1 \right)$$

Näin ollen

$$[\text{ES}] = \frac{[\text{E}]_0}{1 + \frac{K_m}{[\text{S}] + \frac{K_m[\text{I}]}{[\text{S}]K_i}}$$

ja tuotteen muodostumisnopeudelle saadaan

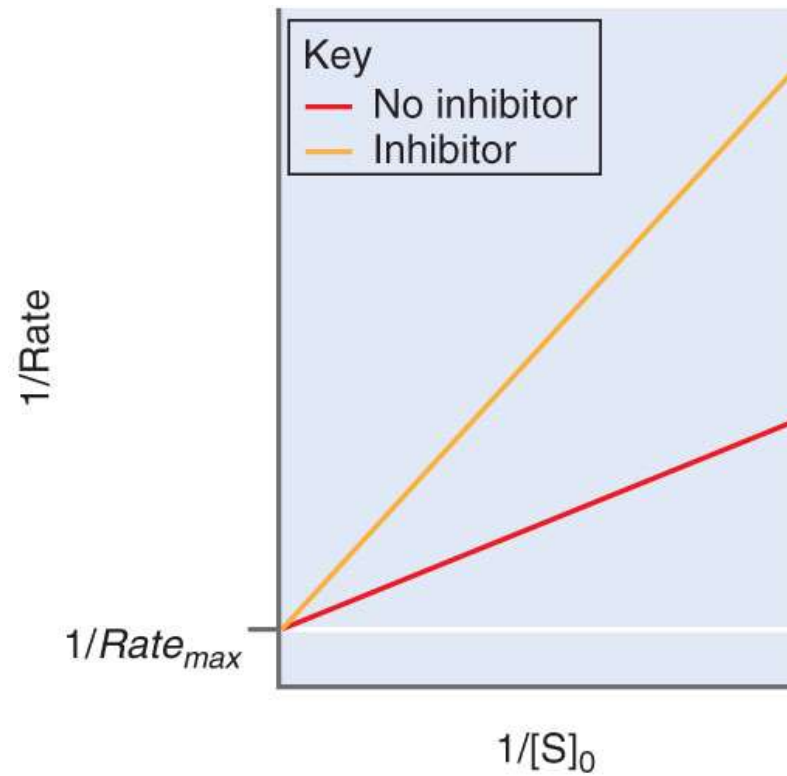
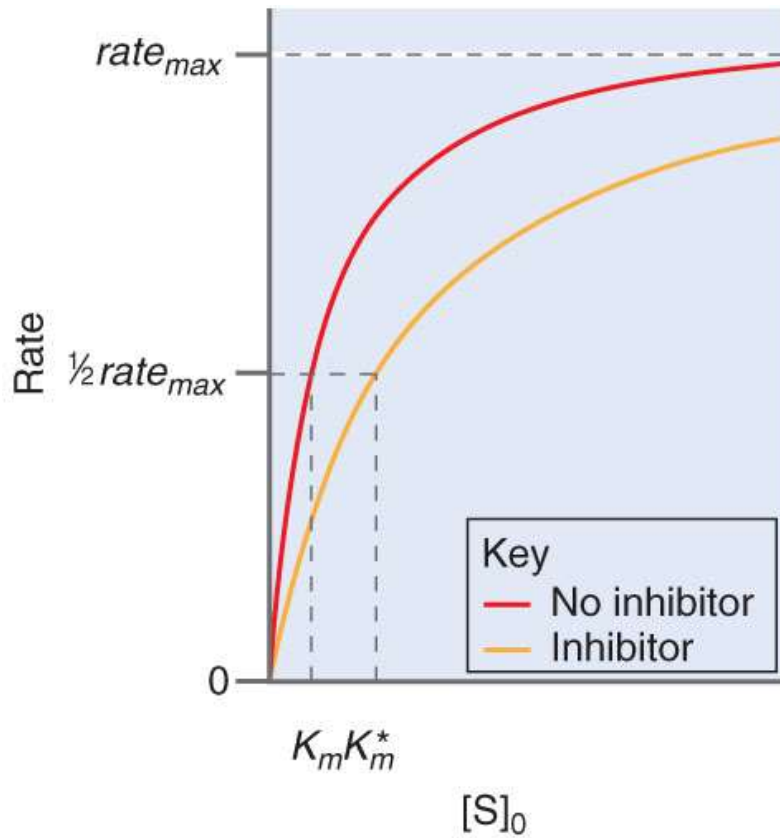
$$R_0 = \left(\frac{d[\text{P}]}{dt} \right)_0 = k_2[\text{ES}] = \frac{k_2[\text{E}]_0}{1 + \frac{K_m}{[\text{S}] + \frac{K_m[\text{I}]}{[\text{S}]K_i}} = \frac{k_2[\text{S}][\text{E}]_0}{[\text{S}] + K_m \left(1 + \frac{[\text{I}]}{K_i} \right)}$$

Koska oletuksena on että $[\text{ES}]$ ja $[\text{P}] \ll [\text{S}]$ pätee $[\text{S}] \approx [\text{S}]_0$ ja nopeusyhtälö on

$$R_0 = \frac{k_2[\text{S}]_0[\text{E}]_0}{[\text{S}]_0 + K_m \left(1 + \frac{[\text{I}]}{K_i} \right)} = \frac{k_2[\text{S}]_0[\text{E}]_0}{[\text{S}]_0 + K_m^*} = \frac{R_{\text{max}}[\text{S}]_0}{[\text{S}]_0 + K_m^*}$$

missä $K_m^* = K_m \left(1 + \frac{[\text{I}]}{K_i} \right)$

$K_m^* > K_m$ seoksessa jossa on inhibiittoria ja $K_m^* = K_m$ kun $[\text{I}] = 0$.



Entsyymikatalyyttisen reaktion nopeuden riippuvuus substraatin alkukonsentraatiosta inhibiittorin läsnä ollessa (keltainen käyrä) ja ilman inhibiittoria (punainen käyrä).

Homogeeninen ja heterogeeninen katalyyssi

Homogeeninen katalyyssi

- Tapahtuu yhdessä faasissa (yleensä liuoksessa)
- Katalyytti liukoinen samaan faasiin kuin reaktion lähtöaineet
- Esim. happo-emäs-katalyyssi tai entsyymikatalyyssi

Heterogeeninen katalyyssi

- Tapahtuu kahden faasin rajapinnalla
- Yleensä katalyyttinä toimii jokin kiinteä pinta
- Reaktioon liittyy aineensiiirto-ongelma

Happo-emäskatalyyysi

- tyypillistä erityisesti orgaanisille reaktioille
- spesifinen happo-emäskatalyyysi: vain H^+ tai OH^- katalysoi
- ei-spesifinen happo-emäskatalyyysi: kaikki hapot tai emäkset katalysoivat

Esim. $A \rightarrow$ tuotteet

Ilman katalyyysiä:

$$R = k_0[A]$$

Happokatalyysoitu:

$$R = (k_0 + k_{H^+}[H^+])[A]$$

$$k_0 \ll k_{H^+}$$

Happo-emäskatalyysoitu:

$$R = (k_0 + k_{H^+}[H^+] + k_{OH^-}[OH^-])[A]$$

$$k_0 \ll k_{H^+} \cdot k_{OH^-}$$

k_0 on vesivakio eli katalyysoimattoman reaktion nopeusvakio

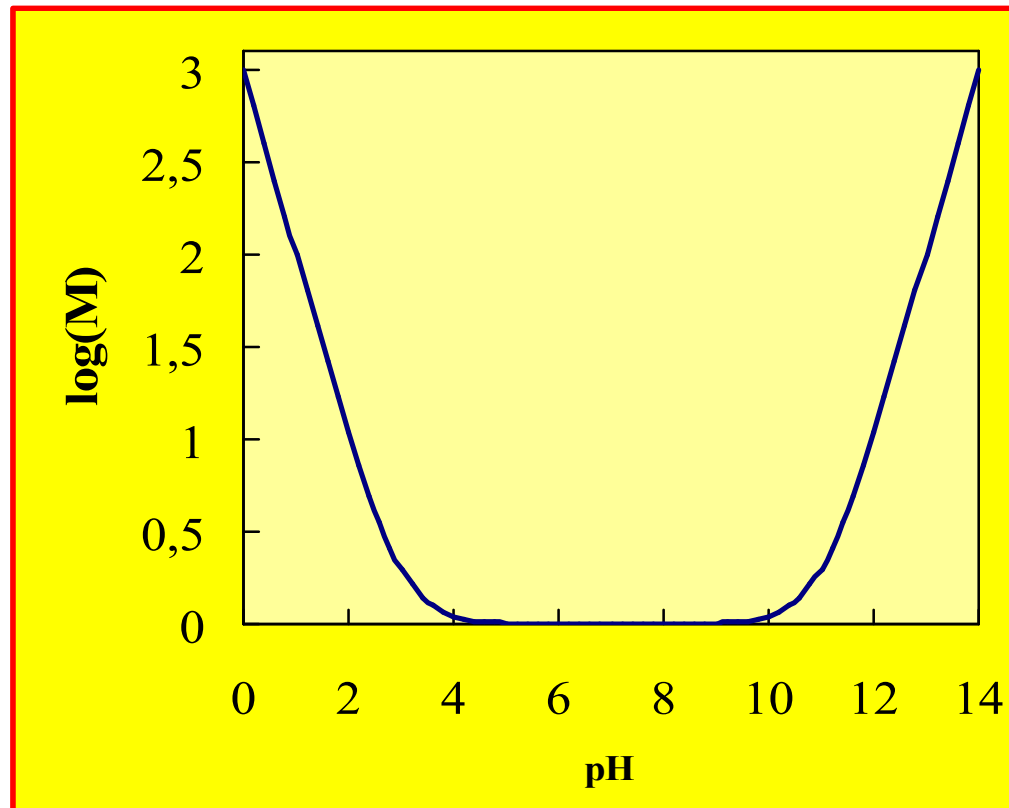
k_{H^+} on H^+ -ionin katalyysoiman reaktion nopeusvakio

k_{OH^-} on OH^- -ionin katalyysoiman reaktion nopeusvakio

Koska 298 K lämpötilassa $K^w = [H^+][OH^-] = 10^{-14} \text{ M}^2$, on happo-emäs-katalysoidun reaktion nopeusvakiolla minimi pH:n funktiona. Selvästi happamissa tai emäksisissä olosuhteissa vain jompikumpi nopeusvakion kahdesta viimeisestä termistä vaikuttaa merkittävästi havaittuun nopeusvakioon.

Happo-emäskatalysoidun reaktion reaktionopeus $R_{\text{happo-emäs}}$ verrattuna ei-katalysoidun reaktion reaktionopeuteen $R_{\text{ei-kat}}$:

$$M = \frac{R_{\text{happo-emäs}}}{R_{\text{ei-kat}}} = \frac{k_0 + k_{\text{H}^+}[\text{H}^+] + k_{\text{OH}^-}[\text{OH}^-]}{k_0}$$



Simulaatio yo. kaavaan olettamalla että $k_{\text{H}^+} = k_{\text{OH}^-} = 1000k_0$

Esimerkki happokatalysoidusta reaktiosta:

H⁺-ionit katalysoivat esterin hydrolyysiä vesiliuoksessa. Hydrolyysireaktiota seurattiin mittaamalla esterin konsentraatiota ajan funktiona kahdessa eri kokeessa, joissa H⁺-konsentraatiot olivat 0.3 ja 0.6 M.

Koe I:

[H⁺] = 0.3 M

<i>t</i> / s	0	1500	3000	4500
[esteri] / M	1.00	0.64	0.41	0.26

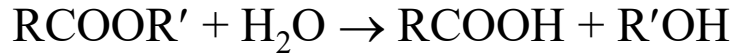
Koe II:

[H⁺] = 0.6 M

<i>t</i> / s	0	1000	2000	3000
[esteri] / M	1.00	0.55	0.30	0.17

Määrää reaktion kertaluku ja nopeuskerroin.

Reaktio:



Reaktio tapahtuu vedessä, joten sen konsentraatio on vakio eikä sitä tarvitse ottaa huomioon. Oletetaan että reaktio on 1. kertalukua.

Ilman katalyysyä: $R = k_0 \cdot [\text{RCOOR}']$

Happokatalysoitu: $R = (k_0 + k_{\text{H}^+}[\text{H}^+]) \cdot [\text{RCOOR}']$

$$R \approx (k_{\text{H}^+}[\text{H}^+]) \cdot [\text{RCOOR}'] = k' \cdot [\text{RCOOR}'] \text{ koska } k_0 \ll k_{\text{H}^+}$$

$$R = -\frac{d[\text{RCOOR}']}{dt} = k'[\text{RCOOR}'] \Rightarrow \ln \frac{[\text{RCOOR}']}{[\text{RCOOR}']_0} = -k't$$

Jos reaktio on 1. kertalukua, niin $\ln \frac{[\text{RCOOR}']}{[\text{RCOOR}']_0} = f(t)$ on suora, kulmakerroin $-k'$.

Kokeiden kulmakertoimista saadaan $\frac{k'_{\text{II}}}{k'_{\text{I}}} = \frac{k_{\text{H}^+}[\text{H}^+]_{\text{II}}}{k_{\text{H}^+}[\text{H}^+]_{\text{I}}} = \frac{0.6}{0.3} = 2$

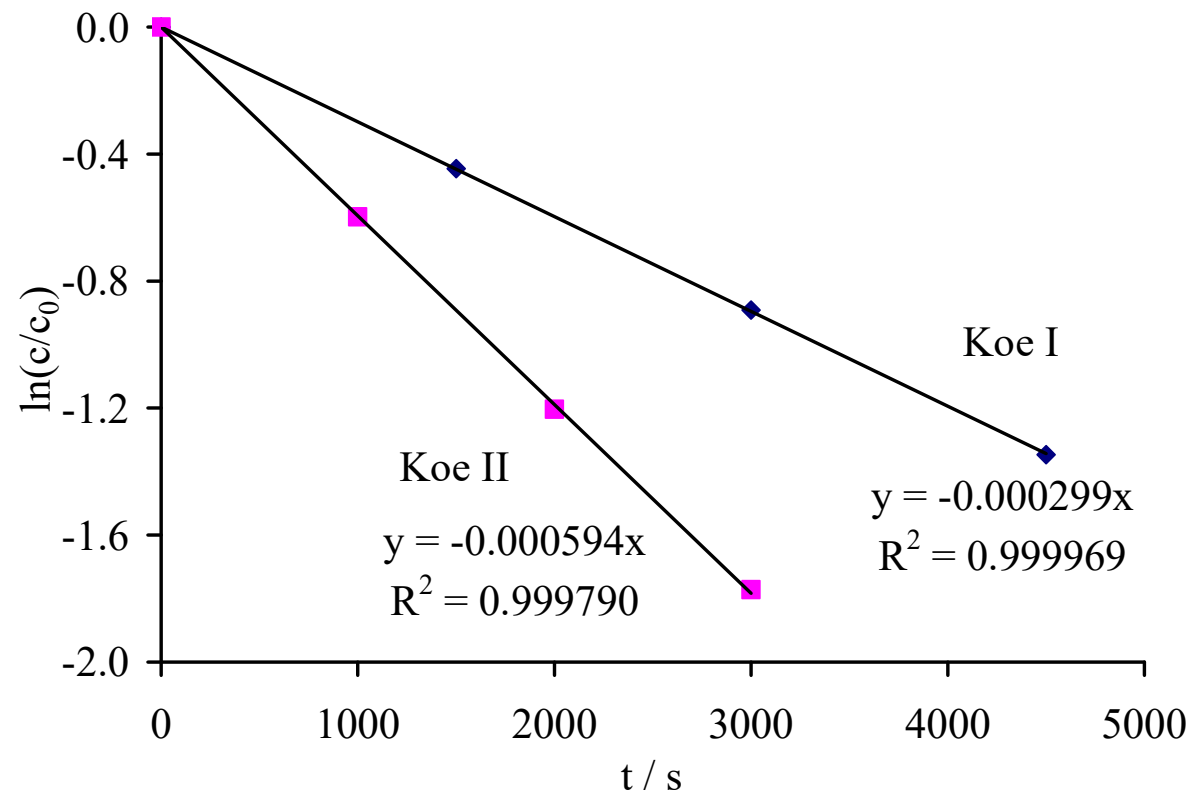
Mittaustuloksista:

Koe I:

t / s	[esteri]/M	$\ln ([\text{esteri}]/[\text{esteri}]_0)$
0	1.00	0.0000
1500	0.64	-0.4463
3000	0.41	-0.8916
4500	0.26	-1.3471

Koe II:

t / s	[esteri]/M	$\ln ([\text{esteri}]/[\text{esteri}]_0)$
0	1.00	0.0000
1000	0.55	-0.5978
2000	0.30	-1.2040
3000	0.17	-1.7720



Saadaan suorat \Rightarrow **reaktio on 1. kertalukua.**

$$\frac{k'_{\text{II}}}{k'_{\text{I}}} = \frac{0.000594 \text{ s}^{-1}}{0.000299 \text{ s}^{-1}} = 1.99 \approx 2$$

$$k_{\text{H}^+} = \frac{k'}{[\text{H}^+]} = \frac{0.000299 \text{ s}^{-1}}{0.3 \text{ M}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Heterogeeninen katalyysi

Kiinteän aineen pinnalla tapahtuvan reaktion voidaan ajatella koostuvan seuraavista osavaiheista:

1. Reagoivien aineiden diffuusio kiinteän aineen pintaan.
2. Reagoivien aineiden adsorptio kiinteään aineeseen.
3. Kiinteän aineen pinnassa tapahtuva reaktio.
4. Reaktiotuotteiden desorptio kiinteän aineen pinnasta.
5. Tuotteiden diffuusio pinnan läheisyydestä.

Mikä tahansa näistä osavaiheista voi olla hitain eli nopeutta rajoittava.

Kaasureaktioille diffuusioaskeleet 1. ja 5. ovat yleensä hyvin nopeita eli jokin keskimmaisista vaiheista on reaktion nopeutta rajoittava vaihe.

Tarkastellaan esimerkkinä kaasureaktiota, jossa askel 3. on hitain vaihe ja tätä edeltävä vaihe on tasapainossa. Jos pinnalla tapahtuu unimolekulaarinen reaktio voidaan kirjoittaa



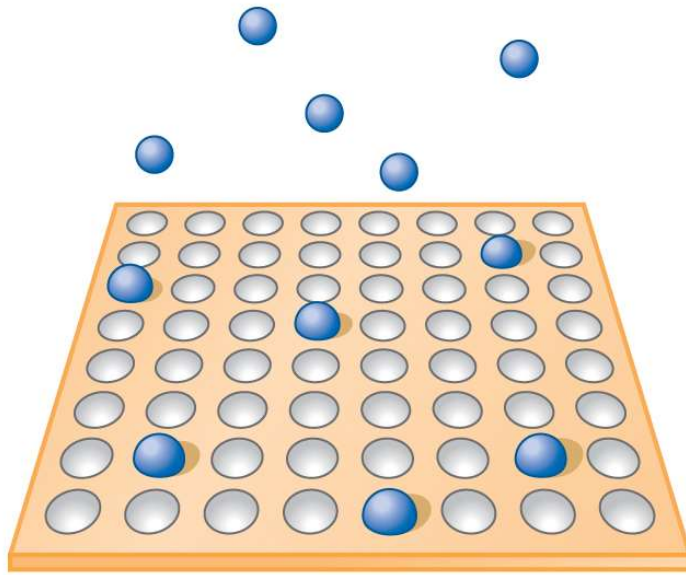
missä R reagoiva aine

M tyhjä adsorptiopaikka katalyytin pinnalla

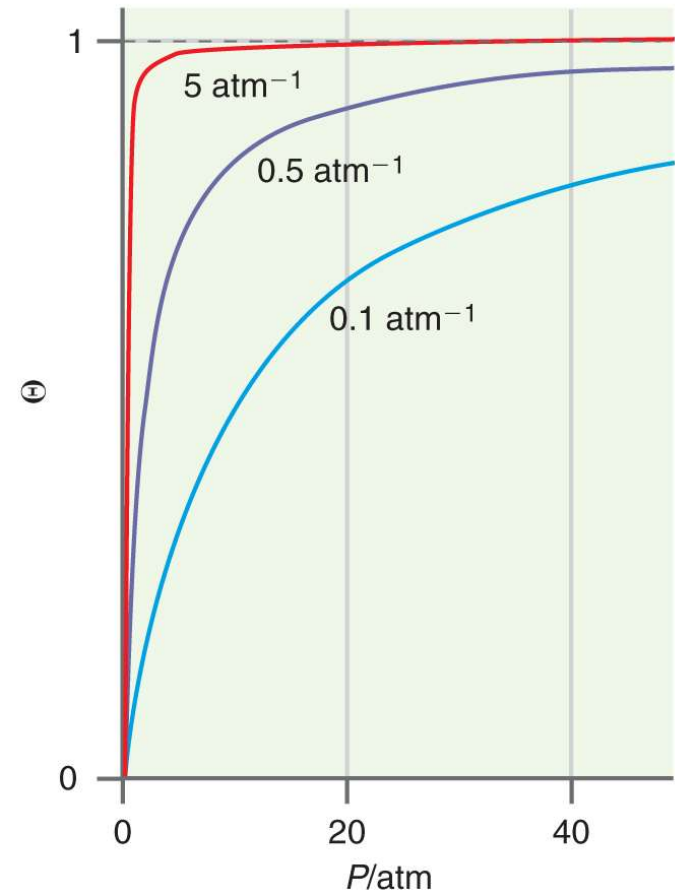
RM täyttynyt adsorptiopaikka

Reaktion konversionopeus katalyytin pinta-alaa kohti R_{cat} on verrannollinen adsorboituneiden molekyylien lukumäärään, joka on verrannollinen pinnan peittoasteeseen θ . Peittoaste kuvaa sitä osuutta pinnan kaikista mahdollisista adsorptiopaikoista, jotka ovat jo täyttyneet.

$$R_{cat} = k_p \theta$$



Kaavakuva adsorptiosta Langmuirin mallin mukaan. Kuhunkin adsorptiopaikkaan (harmaa kolo) adsorboituu vain yksi molekyyli (sininen pallo).



Langmuirin adsorptioisotermejä eri adsorptiovakioiden arvoilla.

Peittoaste saadaan adsorptiotasapainosta. Adsorptionopeus on verrannollinen paineeseen P_R ja pinnan vapaiden paikkojen lukumäärään, desorptionopeus on verrannollinen täyttyneiden paikkojen lukumäärään. Tasapainossa adsorptio- ja desorptionopeudet ovat yhtä suuria:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a P_R (1 - \theta) - k_d \theta = 0$$

Tästä saadaan nk. Langmuirin adsorptioisotermi

$$\theta = \frac{KP_R}{1 + KP_R} \quad \text{missä} \quad K = \frac{k_a}{k_d}$$

Langmuirin isotermi on yksinkertainen malli, jossa oletetaan että adsorptiopaikat ovat tasaisesti jakautuneet pinnalle, jokaiseen paikkaan voi kiinnittyä vain yksi molekyyli, kaikki paikat ovat samanarvoisia sekä että adsorboituneilla molekyyyleillä ei ole vuorovaikutuksia keskenään.

Kun adsorptiotasapaino noudattaa Langmuirin isotermiä saadaan

$$R_{cat} = k_p \theta = k_p \cdot \frac{KP_R}{1 + KP_R}$$

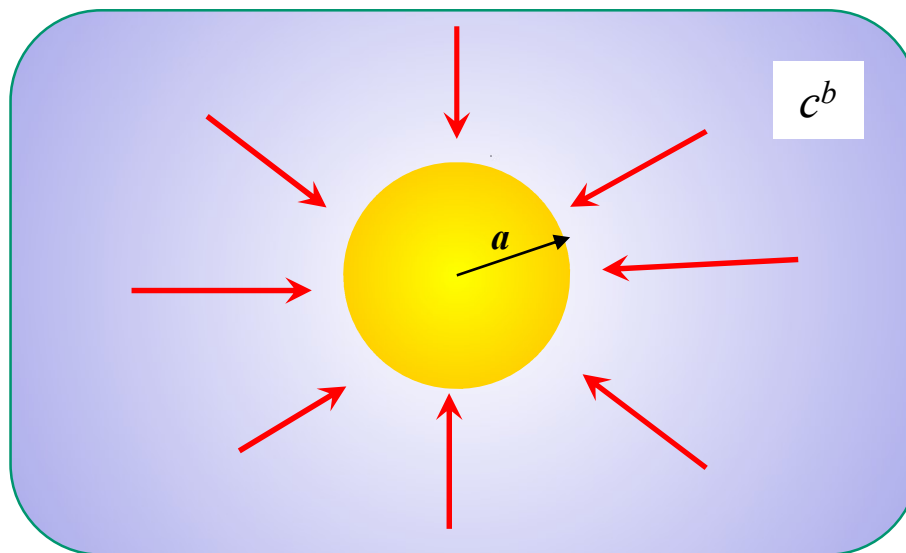
Liuosfaasissa heterogeenisen katalyyysin rajoittavana tekijänä voi olla kuljetus. Ajatellaan pallomaista katalyytipartikkelia, jonka säde on a ja pinta-ala siten $A = 4\pi a^2$. Partikkelin pinnalla tapahtuu reaktio, jonka nopeusvakio on k_r (cm/s). Kokonaisreaktionopeus pinnalla on siten

$$R_T = NAk_r c^s$$

missä c^s on reagoivan aineen konsentraatio partikkelin pinnalla ja N partikkelien lukumäärä. Aineen täytyy diffundoitua bulkkifaasista pinnalle, minkä jo aiemmin ratkaisimme:

$$NAJ^s = NAD(c^b - c^s) / a$$

missä J^s on diffuusiovoutiheys (mol/cm²s) pinnalle ja c^b bulkkikonsentraatio.



Pallosymmetrinen diffuusio pyöreän katalyytipartikkelin pinnalle.

Yhtälöittämällä vakio-tilassa reaktionopeus ja diffuusiovuo voidaan pintakonsentraatio c^s eliminoida:

$$c^s = \frac{c^b}{1 + k_r a / D}$$

Reaktionopeudeksi saadaan näin

$$R_T = \frac{NAk_r c^b}{1 + k_r a / D}$$

Jos katalyytin kokonaismassa on m , on $N \sim m/a^3$. Niinpä $NA \sim m/a$, ja

$$R_T \sim \frac{1}{a} \frac{k_r c^b}{1 + k_r a / D} \rightarrow \frac{k_r c^b}{a} \text{ kun } a \rightarrow 0$$

Yo. yhtälö kertoo, että heterogeenisen reaktion nopeus kasvaa sitä suuremmaksi mitä pienempiä katalyyttipartikkelit ovat, ts. aineensiirron vastusta saadaan pienennettyä.