

## ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 8

### 8.1. Έτερογενής κατάλυσις

Ὡς ἤδη ἐλέχθη, ἀντιδράσεις λαμβάνουσαι χώραν εἰς περισσοτέρας τῆς μιᾶς φάσεις καλοῦνται ἑτερογενεῖς. Ἰδιαιτέρου ἐνδιαφέροντος εἶναι αἱ ἑτερογενεῖς καταλυτικαὶ ἀντιδράσεις ἀερίων ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας ἐνός στερεοῦ. Αἱ στερεαὶ ἐπιφάνειαι τῶν καταλυτῶν ἀποτελοῦν, ἐν σχέσει πρὸς τὰς ὑγρὰς ἐπιφανείας, πλέον πολύπλοκα συστήματα καθ' ὅσον ἐμφανίζουν ἀνομοιογενεῖς περιοχὰς ἢ σημεῖα. Τὸ πρόβλημα τῆς ἑτερογενοῦς καταλύσεως εἶναι διπλοῦν. Ἀφ' ἐνός μὲν περιλαμβάνει τὴν κινητικὴν μελέτην τῆς συμπεριφορᾶς τῶν ἀντιδρώντων ἐπὶ τῆς στερεᾶς ἐπιφανείας, ἀφ' ἑτέρου δέ τὴν μελέτην αὐτοῦ τούτου τοῦ καταλύτου.

### 8.2. Καταλυτικὴ δράσις

Μολονότι μία χημικὴ ἀντίδρασις εἶναι θερμοδυναμικῶς δυνατὴ, ἐν τούτοις, εἰς πολλὰς περιπτώσεις, ἡ ἀντίδρασις αὐτὴ ὀδεύει λίαν βραδέως. Συνεπῶς διὰ νὰ λάβῃ χώραν ἡ ἀντίδρασις εἰς πεπερασμένον χρόνον τὸ χημικόν τοῦτο σύστημα πρέπει νὰ "ἐνεργοποιηθῇ". Ἡ ἀπλουστέρα διαδικασία εἶναι νὰ αὐξήσωμεν τὴν θερμοκρασίαν. Ἄλλ' ἢ μέθοδος αὐτὴ ἐμφανίζει περιορισμούς. Κατ' ἀρχὴν, ἡ ὑψηλότερα θερμοκρασία θὰ ἐπηρεάσῃ τὴν θέσιν ἰσορροπίας. Εἰδικῶς, ἐάν ἡ ἀντίδρασις εἶναι ἐξώθετος, ἡ ἰσορροπία θὰ μετατοπισθῇ πρὸς τὴν μὴ ἐπιθυμητὴν διεύθυνσιν. Πέραν τού-

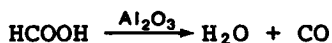
του, εάν τὰ μόρια δέν εἶναι ἀπλά, εἶναι δυνατόν νά λαμβάνουν χώραν, ταυτοχρόνως, παράλληλοι ἀντιδράσεις. Εἰς τήν περίπτωσιν αὐτήν ἡ αὖξησης τῆς θερμοκρασίας θά ἐνεργοποιηθῆ, περισσότερο ἢ ὀλιγώτερον, ὅλας τὰς ἀντιδράσεις αὐτάς. Εἶναι δυνατόν, μέ τήν αὖξησην τῆς θερμοκρασίας, αἱ μὴ ἐπιθυμηταὶ ἀντιδράσεις νά εὐνοηθοῦν. Ἐπομένως ὁ τρόπος τῆς ἐνεργοποιήσεως πρέπει νά ὀδηγῆ τό σύστημα πρός τήν ἐπιθυμητήν κατεύθυνσιν. Ὡς ἐκ τούτου ἡ ἐνεργοποίησις τοῦ συστήματος, διὰ τῆς χρησιμοποιοῦν καταλυτῶν, ἀποτελεῖ τήν σπουδαιότεραν μέθοδον. Καταλύται ἰν νῖνο εἶναι τὰ ἐνζυμα. Ἀνεξαρτήτως τῆς φύσεως τοῦ καταλύτου, οὗτος λαμβάνει μέρος εἰς τήν ἀντίδρασιν, ὅπως καί τὰ ἀντιδρώντα. Ἡ διαφορὰ ἐγκείται εἰς τό γεγονός ὅτι ἀναδημιουργεῖται κατά τό πέρασ τῆς ἀντιδράσεως, ἀλλά ἡ φυσική μορφή αὐτοῦ δύναται νά εἶναι διάφορος.

Ἡ ἀντίληψις ὅτι οἱ καταλύται δύνανται νά ἐπιταχύνουν δεδομένην χημικήν ἀντίδρασιν, χωρίς νά καταναλίσκωνται, δέν πρέπει νά θεωρηθῆ ὡς τό χημικόν ἀνάλογον τοῦ ἀεικινήτου. Ἀπό θερμοδυναμικῆς πλευρᾶς, ὁ ρόλος τοῦ καταλύτου δέν δύναται νά εἶναι ἡ μεταβολή τῆς θέσεως ἰσορροπίας, ἀλλά περιορίζεται εἰς τήν αὖξησην τῆς ταχύτητος τῆς προσεγγίσεως τῆς θερμοδυναμικῆς ἰσορροπίας.

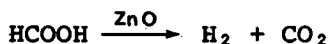
Γενικῶς, κατά τήν ἐνεργοποίησιν ὑπό διαλυτῶν δέν χρησιμοποιεῖται ἡ ἔκφρασις καταλύτης, ἡ ὁποία χρησιμοποιεῖται εἰς οὐσίας δρώσας εἰς, σχετικῶς, μικράς ποσότητος. Ὁ περιορισμός αὐτός δικαιολογεῖται ἀπό τό γεγονός ὅτι ὁ διαλύτης, ἐφ' ὅσον εἶναι τό ἐν περισσεῖα συστατικόν, μεταβάλλει τὰς φυσικὰς καί χημικὰς ἰδιότητες τοῦ συστήματος, εἰς τρόπον ὥστε νά μεταβάλλεται ὄχι μόνον ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως ἀλλά νά ἐπηρεάζεται καί ἡ χημική ἰσορροπία. Ἀντιθέτως ὁ καταλύτης, ὡς ἤδη ἐλέχθη, δέν μεταβάλλει τήν θέσιν τῆς χημικῆς ἰσορροπίας. Ὁ καταλύτης δέν μεταβάλλει τήν θερμοδυναμικήν τοῦ συστήματος. Ὁδηγεῖ τήν ἀντίδρασιν δι' ἑτέρου μηχανισμοῦ, ὁ ὁποῖος σχετίζεται μέ μικροτέραν ἐνέργειαν ἐνεργοποιήσεως πρός τήν ἰσορροπίαν, χωρίς νά τήν μεταβάλλῃ. Ἐφ' ὅσον ἡ χημική ἰσορροπία εἶναι δυναμικῆς φύσεως, ὁ καταλύτης ἐπαυξάνει, ἐξ ἴσου,

καί τήν ταχύτητα τῆς ἀντιθέτου ἀντιδράσεως. Ταῦτα ἰσχύουν δι' ὅλα τά εἶδη τῶν καταλυτῶν.

Διάφοροι καταλύται δύνανται νά ὀδηγήσουν μίαν ἀντίδρα-  
σιν πρός διαφόρους, θερμοδυναμικῶς ἐπιτρεπτάς, καταστάσεις.  
Πράγματι, οἱ καταλύται χρησιμοποιοῦνται ὄχι μόνον διὰ τήν αὔ-  
ξησιν τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως, ἀλλά καί διὰ τήν ἐπίτευ-  
ξιν ἐκλεκτικῆς χημικῆς μεταβολῆς. Ἐπί παραδείγματι, ἡ θερ-  
μική διάσπασις τοῦ  $\text{HCOOH}$  δεικνύει τήν μεγάλην ἐξειδίκευσιν  
τοῦ καταλύτου. Οὕτως ἔχομεν τήν ἀντίδρασιν:



Παρουσία  $\text{ZnO}$  λαμβάνομεν:



Ἐπομένως, διαφόρου φύσεως ἐπιφάνειαι ἐπιταχύνουν διαφόρους,  
παράλληλους, διεργασίας καί τοιουτοτρόπως καθορίζουν τήν φύ-  
σιν τῶν προϊόντων.

Γενικῶς, ἡ κατάλυσις ἐπί τῆς ἐπιφανείας δεδομένου κατα-  
λύτου περιλαμβάνει εἰδικάς χημικάς δράσεις μεταξύ ὀρισμένων  
θέσεων τῆς ἐπιφανείας καί τῶν ἀντιδρώντων μορίων τοῦ ἀερίου,  
τό ὁποῖον πρέπει πρῶτον νά προσροφηθῇ πρὶν ἢ λάβῃ χώραν ἡ  
ἀντίδρασις.

### 8.3. Φύσις προσροφήσεως

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω προκύπτει ὅτι ἡ προσρόφησης εἶναι βασι-  
κῆς σημασίας εἰς τήν κατάλυσιν. Ὡς ἐκ τούτου παρίσταται ἀ-  
νάγκη νά γνωρίζωμεν ὀρισμένα χαρακτηριστικά αὐτῆς. Μολονότι  
ἡ ἔκτασις τῆς προσροφήσεως μεταβάλλεται εὐρέως ἀπὸ συστήμα-  
τος εἰς σύστημα, εἶναι δυνατόν νά διακρίνωμεν τήν προσρόφη-  
σιν εἰς δύο κατηγορίας: φυσικήν καί χημικήν προσρόφησην.

Κατ' ἀρχήν ἡ διάκρισις μεταξὺ τῶν δύο τούτων τύπων προσ-  
ροφήσεως ἐμφανίζεται ὡς σαφῆς. Ἡ φυσική προσρόφησης ὀφείλε-  
ται εἰς δυνάμεις, μεταξὺ στερεᾶς ἐπιφανείας καί προσροφουμέ-  
νων μορίων, ὁμοίας μέ τὰς δυνάμεις van der Waals μεταξὺ τῶν  
μορίων, αἱ ὁποῖαι ὀδηγοῦν εἰς τήν συμπύκνωσιν τῶν ἀτμῶν πρός  
ὑγρὸν κ.λ.π. Ὡς ἐκ τούτου χαρακτηρίζεται καί ὡς προσρόφησης

van der Waals.

Ἡ χημική προσρόφησης περιλαμβάνει ἀνακατανομήν τῶν ἡ -  
λεκτρονίων μεταξύ τοῦ ἀντιδρώντος αερίου καί τῆς στερεᾶς ἐ-  
πιφανείας, μέ ἀποτέλεσμα τόν σχηματισμόν χημικῶν δεσμῶν·π.χ.  
ἡ χημική προσρόφησης  $H_2$  ἐπί ἐπιφανείας Ni ὀφείλεται εἰς τόν  
σχηματισμόν δεσμῶν Ni-H ἐπί τῆς ἐπιφανείας. Συνεπῶς ἡ χη-  
μική προσρόφησης θεωρεῖται ὡς χημική ἀντίδρασις ἡ ὁποία, ὁ-  
μως, περιορίζεται μόνον ἐπί τῆς ἐπιφανειακῆς (μονομοριακῆς)  
στιβάδος τοῦ στερεοῦ.

Πειραματικῶς εἶναι δυνατόν νά γίνῃ διάκρισις μεταξύ τῶν  
δύο εἰδῶν προσροφήσεως, ἀλλ'εἰς ὠρισμένας περιπτώσεις ἡ διά-  
κρισις δέν εἶναι εὐκολος καί ὡς ἐκ τούτου ἀπαιτοῦνται ἕτερα  
κριτήρια.

Ἡ θερμότης προσροφήσεως ἀποτελεῖ τήν βάσιν ἐνός συνή -  
θους κριτηρίου. Εἰς τήν φυσικήν προσρόφησην ἡ ἀποδιδομένη  
θερμότης προσροφήσεως εἶναι γενικῶς 2-6 kcal/mole. Ἐπί πα-  
ραδείγματι ἡ θερμότης τῆς φυσικῆς προσροφήσεως τοῦ Ἄργου  
εἶναι 2,7 kcal/mole. Ἡ θερμότης ὑγροποιήσεως αὐτοῦ, εἰς τήν  
ἀντίστοιχον θερμοκρασίαν, εἶναι 1,55 kcal/mole. Σπανίως ἡ  
θερμότης προσροφήσεως ὑπερβαίνει τήν θερμότητα ὑγροποιήσε-  
ως τοῦ ἀντιστοίχου αερίου κατά παράγοντα 2 ἢ 3, ἀλλά διεπι-  
στῶθησαν καί τιμαί μέχρι καί 20 kcal/mole. Εἰς τήν χημικήν  
προσρόφησην ἔχομεν συνήθως μεγάλας τιμάς αἱ ὁποῖαι ἀντιστοι-  
χοῦν πρός τήν ἀποδιδομένην θερμότητα κατά τὰς χημικάς μετα-  
βολάς (20 - 200 kcal/mole). Σπανίως ἔχομεν τιμάς κάτωθεν τῶν  
20 kcal/mole, ἀλλ' ἐν πάσῃ περιπτώσει διεπιστῶθησαν τιμαί ἀ-  
νάλογοι πρός τήν φυσικήν προσρόφησην. Ἐπίσης δέν πρέπει νά  
παραλείψωμεν τὰς περιπτώσεις ἐνδοθέρμου χημικῆς προσροφήσε-  
ως.

Ἐν δεύτερον κριτήριο διακρίσεως μεταξύ τῶν δύο εἰδῶν  
προσροφήσεως ἀποτελεῖ ἡ διάφορος ταχύτης προσροφήσεως. Ἐφ'  
ἴσον ἡ φυσική προσρόφησης, ὡς καί ἡ ὑγροποιήσις, δέν ἀπαι-  
τοῦν πρακτικῶς ἐνεργοποίησιν, ἔπεται ὅτι ἡ ταχύτης τῆς φυ-  
σικῆς προσροφήσεως εἶναι μεγάλη. Ἀντιθέτως ἡ χημική προσρό-  
φησης, ἀπαιτοῦσα ἐνεργοποίησιν, δέν εἶναι συνήθως ταχεῖα. Τό

κριτήριο τουτο είναι χρήσιμον, ως και η θερμότης προσροφή -  
σεως, αλλά δύναται νά οδηγήση εις λανθασμένα συμπεράσματα,  
έφ' όσον δέν ληφθοῦν ὑπ' όψιν και άλλα κριτήρια. 'Επί παραδει-  
γματι η χημική προσρόφησης του  $H_2$  επί καθαρᾶς μεταλλικῆς ἐπι-  
φανείας, εις θερμοκρασίαν του ὑγροῦ ἄζωτου, είναι ταχεῖα, ἐνῶ  
η φυσική προσρόφησης ὑδρογονανθράκων επί ὠρισμένων πορωδῶν  
ἐπιφανειῶν είναι λίαν βραδεῖα, λόγω του βραδυτέρου σταδίου  
τῆς διαχύσεως. Κατ' ἀνάλογον τρόπον διαφέρει και η ταχύτης ἐκ-  
ροφήσεως, λόγω διαφορᾶς εις τὴν ἐνέργειαν ἐνεργοποιήσεως αὐ-  
τῆς.

Ἐτερον κριτήριο ἀποτελεῖ η περιοχὴ θερμοκρασιῶν εις τὴν  
ὁποίαν λαμβάνει χώραν η προσρόφησης. Ἡ φυσική προσρόφησης  
λαμβάνει χώραν εις θερμοκρασίας πλησίον του σημείου ζέσεως του  
ἀερίου, εις δεδομένην πίεσιν, ἐνῶ η χημική προσρόφησης εις  
θερμοκρασίας σημαντικῶς ὑψηλοτέρας του σημείου ζέσεως του ἀε-  
ρίου, λόγω τῶν ἰσχυροτέρων δυνάμεων (π.χ.  $NH_3$  επί  $Sb$  εις  
 $800^{\circ}C$ ). Βεβαίως τό κριτήριο αὐτό δύναται νά οδηγήση εις ἐ-  
σφαλμένα συμπεράσματα, ἐάν ληφθῆ μόνον τουτο ὑπ' όψιν, ως π.χ.  
εις τὴν περίπτωσιν λίαν πορώδους ὑλικοῦ. Εἰς τοιαῦτα στε-  
ρεά, η φυσική προσρόφησης δύναται νά είναι μεγάλης ἐκτάσεως.

Ἡ φυσική προσρόφησης εις δεδομένην θερμοκρασίαν (ἰση -  
θερμος προσρόφησης) και εις πίεσιν πλησίον τῆς τάσεως ἀτμῶν  
του προσροφουμένου αὐξάνει λίαν ταχέως και οδηγεῖ, τελικῶς,  
εις ὑγροποίησιν επί τῆς ἐπιφανείας. Ἡ φυσική προσρόφησης εἶ-  
ναι γενικῶς ἀντιστρεπτή, ὑπό τὴν ἔννοιαν ὅτι, δι' ἐλαττώσεως  
τῆς πίεσεως, τό προσροφηθέν ἀέριον ὑφίσταται ἐκρόφησης κατὰ  
μῆκος τῆς καμπύλης τῆς ἰδίας ἰσοθέρμου. Ἐξαιρέσιν του κανό-  
νος αὐτοῦ ἔχομεν ὅταν ὁ προσροφητῆς συνίσταται ἐκ πολλῶν λε-  
πτῶν πόρων. Τουτο καταφαίνεται ἐκ τῆς γνωστῆς σχέσεως Kelvin, η  
ὁποία δίδει τὴν τάσιν ἀτμῶν ὑγροῦ ὑπεράνω ἐπιπέδου ἐπιφα-  
νείας ἐν σχέσει πρὸς τὴν ἀντίστοιχον τοιαύτην ὑπεράνω καμπύ-  
λης ἐπιφανείας:

$$\ln \left( \frac{P}{P_0} \right) = - \frac{2\sigma v \cos \alpha}{rRT} \quad (8.1)$$

ὅπου  $v$  ὁ γραμμομοριακός ὄγκος του ὑγροῦ,  $\alpha$  η γωνία συνεπα -  
φῆς,  $P_0$  η τάσις ἀτμῶν ὑπεράνω ἐπιπέδου ἐπιφανείας, και  $\sigma$  η

έπιφανειακή τάσις τοῦ ὑγροῦ.

Ἐφ' ὅσον ἡ τάσις ἀτμῶν τοῦ ὑγροῦ ἐλαττοῦται εἰς κοίλην ἐπιφάνειαν (ὡς π.χ. ἐντός τῶν τριχοειδῶν σωλήνων στερεοῦ), ἔπεται ὅτι ἡ συμπύκνωσις, ἐντός τῶν τριχοειδῶν σωλήνων, διευκολύνεται ἐνῶ, ἀντιστρόφως, παρεμποδίζεται ἡ ἐξάτμισις. Κατὰ συνέπειαν εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς συμπυκνώσεως ἐντός τῶν τριχοειδῶν σωλήνων τῆς ἐπιφανείας, ἡ ἰσόθερμος προσροφήσεως δεικνύει ὑστέρησιν κατὰ τὴν ἐκρόφησιν. Εἰς χαμηλάς θερμοκρασίας ἡ χημικὴ προσρόφησις δέν εἶναι ἀντιστρεπτή. Γενικῶς, τὸ στερεόν πρέπει νά θερμανθῆ εἰς ὑψηλάς θερμοκρασίας, καί ὑπὸ κενόν, διὰ νά ἀπομακρυνθῆ τὸ χημικῶς προσροφηθέν ἀέριον. Εἰς πολλάς περιπτώσεις τὸ ἐκροφούμενον ἀέριον δέν εἶναι τὸ αὐτὸ μέ τὸ ἀρχικῶς προσροφηθέν. Ἐπὶ παραδείγματι, μετὰ τὴν προσρόφησιν  $O_2$  ἐπὶ  $C$  εἰς  $150^\circ K$ , εἰς ὑψηλὴν θερμοκρασίαν καί ὑπὸ κενόν, ἡ ἐκρόφησις δίδει  $CO$ .

Τέταρτον κριτήριον, διὰ τὴν διάκρισιν τῶν δύο τύπων προσροφήσεως, εἶναι ὁ βαθμὸς τῆς ἐξειδικεύσεως εἰς τὰς ἀντιδράσεις ἀερίου-στερεοῦ. Ἐφ' ὅσον ἡ χημικὴ προσρόφησις εἶναι μία χημικὴ ἀντίδρασις, ἔπεται ὅτι ἐάν ἐν ἀέριον προσροφηθῆ χημικῶς ἐπὶ μιᾶς ἐπιφανείας, δέν σημαίνει ὅτι τὸ αὐτὸ ἀέριον θά προσροφηθῆ χημικῶς κατὰ τὸν αὐτὸν τρόπον, ἐπὶ ἐτέρας ἐπιφανείας, ὑπὸ τὰς αὐτάς συνθήκας. Εἰς τὴν φυσικὴν προσρόφησιν τοιαύτη ἐκλεκτικότης εἰς μεγάλον βαθμόν, δέν δύναται νά παρατηρηθῆ, ἐφ' ὅσον αὐτὴ σχετίζεται μέ τὴν ὑγροποίησιν τοῦ ἀερίου. Ἀλλὰ καί εἰς τὸ κριτήριον τοῦτο ὑπάρχουν, ὡς καί προηγούμενως, περιορισμοί. Ἐπίσης ἡ ἔκτασις τῆς προσροφήσεως ἐπὶ ἐπιφανείας γνωστοῦ ἐμβαδοῦ δύναται νά χρησιμεύσῃ μόνον ὡς ἔνδειξις, καθ' ὅσον ἡ χημικὴ προσρόφησις δέν ἐκτείνεται πέραν τῆς μονομοριακῆς στιβάδος, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὴν φυσικὴν προσρόφησιν.

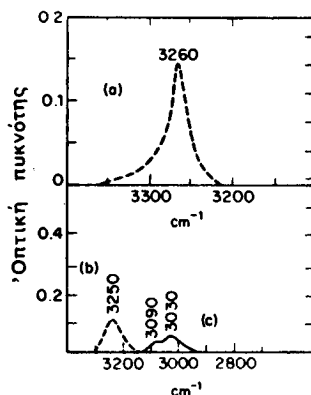
Τελευταίως μία λίαν ἐπιτυχὴς προσέγγισις εἰς τὴν διάκρισιν τῆς χημικῆς ἐκ τῆς φυσικῆς προσροφήσεως εἶναι ἡ IR φασματοσκοπία, βασιζομένη εἰς τὴν ὑπαρξιν διαφορῶν εἰς τὸ ὑπέρυθρον φάσμα τῶν προσροφουμένων μορίων. Γενικῶς, εἶναι δυνατόν νά χρησιμοποιηθοῦν ὄλαι αἱ φυσικαὶ μέθοδοι, ὡς ἠλεκτρονικὰ φάσματα τῶν προσροφουμένων μορίων, ὁ πυρηνικὸς μαγνητικὸς συ-

τονισμός (nmr), ή μέθοδος esr, αλλά και άλλαι τεχνικαί αϊ δ-  
ποῖται βασίζονται εἰς τήν ὑπαρξιν διαφορῶν εἰς ὠρισμένας ἰδι-  
ότητας τοῦ στερεοῦ καταλύτου, ὡς π.χ. μετρήσεις τῆς ἠλεκτρι-  
κῆς ἀντιστάσεως αὐτοῦ κλπ.

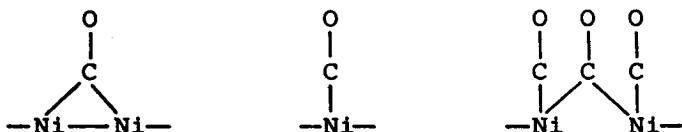
Τό σχῆμα (8.1) δεικνύει τό  
IR φάσμα ἀκετυλενίου ἐν δια-  
λύματι καί προσροφηθέντος  
ἐπί ἐπιφανείας  $\text{SiO}_2$  καί τῆς  
ἰδίας ἐπιφανείας κεκαλυμμέ-  
νης διά Pd. Τό φάσμα προσ-  
ροφήσεως ἐπί  $\text{SiO}_2$  (b) εἶναι  
ὁμοιον πρός τό φάσμα ἐν δια-  
λύματι (a), ἐκτός μιᾶς μι-  
κρᾶς μετατοπίσεως πρός μικρο-  
τέρας συχνότητος. Ἡ περίπτω-  
σις (b) ἀντιστοιχεῖ εἰς φυ-  
σικὴν προσρόφωσιν. Τό φάσμα  
ὁμοῦ προσροφήσεως ἐπί Pd εἶναι διάφορον (c).

Δυνάμεθα νά συμπεράνωμεν ὅτι ἡ τελευταία περίπτωσις ἀντιστοι-  
χεῖ εἰς σχηματισμόν νέων δεσμῶν.

Ἡ παρατήρησις ὅτι ἔχομεν νέας ταινίας προσροφήσεως εἰς  
τὴν ὑπέρυθρον περιοχὴν τοῦ φάσματος, δύναται νά ληφθῆ ὡς ἐν-  
δειξις χημικῆς προσροφήσεως. Ἐν τούτοις ὁμοῦ τό ἀντίθετον  
δέν ἰσχύει. Ἐάν κατὰ τὴν ἀλληλεπίδρασιν προσροφητοῦ καί  
προσροφουμένου δέν παρατηρηθῆ νέα ταινία (ἢ νέαί ταινίαι) δέν  
πρέπει νά θεωρηθῆ ὅτι δέν ὑπάρχει χημικὴ προσρόφωσις, διότι  
εἶναι δυνατόν, δι' ἄλλους λόγους, ὁ νέος δεσμός νά μὴν εἶναι  
ἐνεργός εἰς τὴν ὑπέρυθρον περιοχὴν. Εἰς περίπτωσιν κατὰ τὴν  
ὁποῖαν ἔχομεν πολλὰς νέας ταινίας, εἰς διάφορα μήκη κύματος,  
θεωρεῖται ὅτι αἱ ταινίαι αὐταί ἀντιστοιχοῦν εἰς διαφόρους  
ἔδρας πολυκρυσταλλικοῦ στερεοῦ, ἢ ὅτι ἔχομεν διάφορον σύν-  
δεσιν, ἔξαρτωμένην ἐκ τῶν συνθηκῶν π.χ.



Σχ. 8.1.



Διά τούτο πρέπει νά ληφθοῦν συλλογικῶς ὅλα τὰ κριτήρια ταῦτα, ὥστε νά δυνηθῶμεν νά συμπεράνωμεν περί τοῦ εἴδους τῆς προσροφήσεως.

#### 8.4. Περιγραφή τῶν διεργασιῶν προσροφήσεως διά διαγραμμάτων δυναμικῆς ἐνεργείας

Ὑπὸ τῶν Lennard-Jones ἐδείχθη ὅτι, βάσει τοῦ πεδίου δυνάμεων van der Waals ἐκτός τῆς στερεᾶς ἐπιφανείας, εἶναι δυνατὸν νά ὑπολογισθῇ, κατὰ προσέγγισιν, ἡ θερμότης τῆς φυσικῆς προσροφήσεως διαφόρων ἀερίων ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τῶν στερεῶν. Γενικῶς ἡ ἐνέργεια ἀλληλεπιδράσεως εἰς μίαν φυσικὴν προσρόφησιν δύναται νά παρασταθῇ ὑπὸ ἐξισώσεως παρομοίας πρὸς τὴν γνωστὴν δυναμικὴν συνάρτησιν

$$V(r) = k_r r^{-n} - k_a r^{-m} \quad (8.2)$$

ὅπου  $k_r$ ,  $k_a$ ,  $n$ ,  $m$  εἶναι σταθεραί, ἐκ τῶν ὁποίων ἡ πρώτη ἀναφέρεται εἰς τὰς ἀπωστικὰς δυνάμεις, ἡ δευτέρα εἰς τὰς ἐλκτικὰς τοιαύτας, τὰ  $n, m$  ἔχουν διὰ σφαιρικὰ μόρια τιμὰς 12 καὶ 6 ἀντιστοίχως καὶ  $r$  εἶναι ἡ ἀπόστασις μεταξὺ τοῦ ζεύγους τῶν μορίων. Εἰς τὴν ἀπόστασιν ἰσορροπίας  $r_e$  ἔχομεν:

$$\frac{dV(r)}{dr} = mk_a r_e^{-m-1} - nk_r r_e^{-n-1} = 0 \quad (8.3)$$

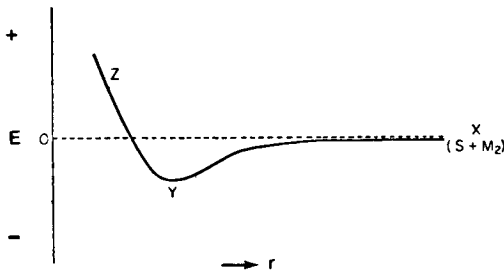
εἶτε 
$$k_r = \frac{m}{n} k_a r_e^{n-m} \quad (8.4)$$

καὶ 
$$V_e = k_a r_e^m \left( \frac{m}{n} - 1 \right) \quad (8.5)$$

Μολονότι ἡ μορφή τῆς δυναμικῆς συναρτήσεως, ἡ ὁποία ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς δομῆς τοῦ στερεοῦ, δέν ἀναμένεται νά συμπίπτῃ, εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς φυσικῆς προσροφήσεως, διά τὰ διάφορα συστήματα, ἐν τούτοις ἡ ἐξίσωσις (8.2), εἰς πολλὰς περιπτώσεις, ὁδηγεῖ εἰς τιμὰς φυσικῆς προσροφήσεως αἱ ὁποῖαι συμφωνοῦν μετὰ τοῦ πειράματος, ἐφ' ὅσον αἱ δυνάμεις ἔλξεως van der Waals θεωρηθοῦν ὡς μεγαλυτέρας ἐμβελείας, ἥτοι εἰς



τήν άνωτέρω έξίσωσιν, αντί  $r^{-6}$  πρέπει νά τεθῆ  $r^{-3}$ . Ἡ μεγαλύτερα αὐτή έμβέλεια τῶν έλκτικῶν δυνάμεων άποτελεῖ τήν βασικήν αίτίαν διά τήν όποίαν τά άέρια προσροφούνται φυσικῶς επί τῆς στερεᾶς έπιφανείας, εἰς πιέσεις μικροτέρας άπό εκείνας εἰς τάς όποίας συμπυκνοῦνται πρός ὑγρά ἢ στερεά. Βεβαίως, εἰς τήν περίπτωσιν πολικῶν μορίων, ὑπάρχει καί ἠλεκτρική διπολική επίδρασις (καί τετραπολική τοιαύτη) μεταξύ τῶν προσροφουμένων διπόλων καί τοῦ ἠλεκτρικοῦ πεδίου επί τῆς έπιφανείας.

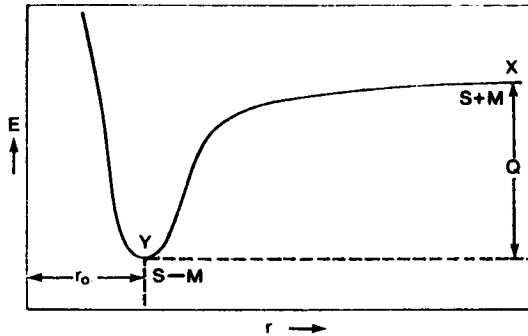


Σχ. 8.2.

Τό σχῆμα (8.2) παριστᾶ τήν γενικήν μορφήν τῆς καμπύλης δυναμικῆς ένεργείας, συναρτήσει τῆς άποστάσεως,  $r$ , εκ τῆς έπιφανείας, τῆς άναφερομένης εἰς τήν φυσικήν προσρόφησην τοῦ μορίου τοῦ άερίου  $M_2$  επί τῆς έπιφανείας τοῦ στερεοῦ  $S$ .

Ἡ θερμότης προσροφήσεως δίδεται εκ τῆς διαφορᾶς τῆς δυναμικῆς ένεργείας μεταξύ τῶν καταστάσεων  $X$ , όταν τό μόριον εἶναι λίαν άπομεμακρυσμένον καί  $Y$  όταν τοῦτο εὑρίσκεται εἰς τήν άπόστασιν ίσορροπίας,  $r_0$ , εκ τῆς έπιφανείας. Ἡ δυναμική ένέργεια, έν συνεχείᾳ, αὔξάνει ταχέως μέ έλάττωσιν τῆς άποστάσεως εκ τῆς έπιφανείας, καθ' όσον τελικῶς ὑπερισχύουν αἱ άπωστικαί δυνάμεις λόγω έπικαλύψεως τῶν ἠλεκτρονιακῶν νεφῶν (κατάστασις  $Z$ ), ότε καί ικανοποιεῖται ἡ άπαίτησις ότι δύο μόρια δέν δύνανται νά καταλαμβάνουν τήν αὐτήν θέσιν επί τῆς έπιφανείας.

Μεταβαίνοντες ἤδη εἰς τήν χημικήν προσρόφησην τῶν αντιδρώντων ατόμων,  $M$ , ως π.χ. ατόμων ὑδρογόνου, επί τῆς στερεᾶς έπιφανείας,  $S$ , θά έχωμεν τό σχῆμα (8.3).



Σχ. 8.3.

Τοιοῦτον διάγραμμα προσομοιάζει πρὸς τὴν γνωστὴν καμπύλην τοῦ Morse, ἡ ὁποία διὰ μικρὰς ἀπομακρύνσεις ἐκ τῆς θέσεως ἰσοροπίας λαμβάνει παραβολικὴν μορφήν. Ἡ θερμότης τῆς χημικῆς προσροφήσεως,  $Q$ , ἰσοῦται ἀριθμητικῶς πρὸς τὴν διαφορὰν μεταξὺ τῶν ἐνεργειακῶν σταθμῶν  $X$  καὶ  $Y$ . Ὁ πλήρης θεωρητικὸς ὑπολογισμὸς τῆς καμπύλης τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας διὰ τὴν χημικὴν προσρόφησιν εἶναι, ἐπὶ τοῦ παρόντος, ἀδύνατος, λόγῳ τοῦ γεγονότος ὅτι δὲν γνωρίζομεν ἐπακριβῶς τὰς δρώσας κατὰ τὴν χημικὴν προσρόφησιν δυνάμεις, τὴν ἀκριβῆ δομὴν τῆς ἐπιφανειακῆς στιβάδος τοῦ στερεοῦ καὶ γενικώτερον τὴν κβαντομηχανικὴν λύσιν τοῦ προβλήματος συστημάτων ἐκ πολλῶν σωματίων. Ἐν πάσῃ ὁμως περιπτώσει, δύναται νὰ κατασκευασθῇ τὸ γενικὸν σχῆμα τῆς καμπύλης τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας, μὲ μεγαλυτέραν ἢ μικροτέραν ἀκρίβειαν, ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι ἔχομεν ὠρισμένας πληροφορίας ἐπὶ τῆς φύσεως τῶν προσροφούντων καὶ προσροφουμένων ἀτόμων, τὴν θερμότητα τῆς χημικῆς προσροφήσεως, μὲ τὴν ἀνάλογον ἀκρίβειαν, κλπ. θὰ ἀπετέλει δὲ σφάλμα ἐάν δεχθῶμεν ὅτι ὁ ὑπολογισμὸς τῆς θερμότητος τῆς χημικῆς προσροφήσεως δὲν παίζει σημαντικὸν ρόλον εἰς τὴν μελέτην τῆς χημικῆς προσροφήσεως καὶ κατ'ἐπέκτασιν τῆς καταλύσεως.

Ὁ δημιουργούμενος κατὰ τὴν χημικὴν προσρόφησιν χημικὸς δεσμὸς εἶναι ἰοντικοῦ, ὁμοιοπολικοῦ κλπ. χαρακτήρος, καὶ τὰ προσροφηθέντα ἄτομα ἢ μόρια δύναται νὰ θεωρηθοῦν ὡς προσροφηθέντα ἰόντα ἢ προσροφηθέντα δίπολα, εἰς τὰ ὁποῖα ὁ προσανατολισμὸς, ὡς πρὸς τὸν προσροφητὴν, ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς φύσε-

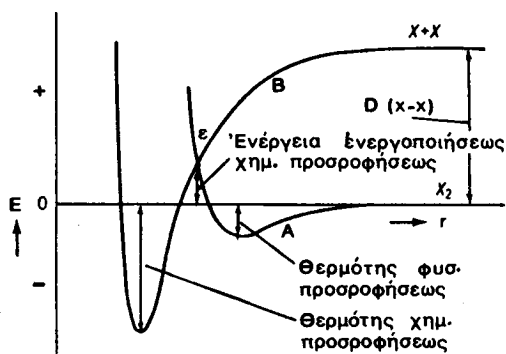
ως τής χημικής αντίδρασεως.

Είς τά μέταλλα καθίσταται έμφανής ή σημασία του πεδίου του κρυστάλλου, ως σοβαρού παράγοντος τής καταλυτικής δράσεως, βάσει τής θεωρίας του σθένους. Κατά συνέπειαν είς τάς έπιφανείας των μετάλλων, π.χ. άτομα K επί W, άναμένεται ότι ή θερμότης τής χημικής προσροφήσεως θά σχετίζεται, έκτός των άλλων, μέ τό δυναμικόν ίονισμού του K και τό έργον έξαγωγής του προσροφούντος μετάλλου (W).

Αί συνθήκαι μετατροπής είς τήν κατάστασιν τής χημικής προσροφήσεως διά διασπάσεως των φυσικώς προσροφουμένων μορίων δύνανται νά περιγραφούν διά τής καμπύλης τής δυναμικής ένεργείας. Θεωρήσωμεν τήν προσρόφησην του ύδρογόνου επί τής έπιφανείας του χαλκού. Έν διάγραμμα Lennard-Jones τής προσροφήσεως δίδεται είς τό σχήμα (8.4). Η καμπύλη A άναφέρεται είς τήν φυσικήν προσρόφησην του μοριακού ύδρογόνου και ή καμπύλη B είς τήν χημικήν προσρόφησην του άτομικού ύδρογόνου πρός σχηματισμόν δύο δεσμών Cu-H ήτοι:



Η σχέσις δύναται, γενικώτερον, νά γραφῆ ως:



Σχ. 8.4.

$D(X-X)$  είναι ή ενέργεια διασπάσεως του δεσμού  $X-X$  του μορίου  $X_2$ . Τό έλάχιστον παριστά τήν θερμότητα χημικής προσροφήσεως, ή θέσις του δέεϋρίσκειται είς μικροτέραν άπόστασιν από

τήν στερεάν επιφάνειαν, έν σχέσει πρός τό άβαθές ελάχιστον εϊς τήν καμπύλην τής φυσικής προσφορήσεως Α. Έκ τών καμπυλών παρατηρούμεν ότι άρχικώς έχομεν φυσικήν προσρόφησιν. Έάν δέν ύπήρχεν αύτή, τότε ή ένέργεια ένεργοποιήσεως, διά τήν χημικήν προσρόφησιν, θά ήτο ίση πρός τήν ένέργειαν διασπάσεως του προσροφουμένου μορίου. Έκ του ίδιου σχήματος προκύπτει ότι τό μόριον προσεγγίζει τήν επιφάνειαν του στερεού κατά μήκος διαδρομής μικροτέρας ένεργείας.

Μετάβασις από τήν φυσικήν προσρόφησιν εϊς τήν χημικήν τοιαύτην λαμβάνει χώραν εϊς τό σημείον ε, εϊς τό όποϊον τέμνονται αι δύο καμπύλαι καί ή ένέργεια, εϊς τόν σημείον τουτο, ίσοϋται πρός τήν ένέργειαν ένεργοποιήσεως τής χημικής προσροφήσεως. Δηλαδή, εάν τό φυσικώς προσροφηθέν μόριον δύναται νά άποκτήση τήν άπαιτουμένην ένέργειαν ένεργοποιήσεως, ώστε νά προσεγγίση τήν επιφάνειαν του μετάλλου καί φθάση εϊς τό σημείον ε τής καμπύλης Α, τότε δύναται νά μεταπέση εϊς τήν καμπύλην Β καί νά προσροφηθῆ χημικώς ως άτομικόν Χ. Η άπόστασις του ε από τό ελάχιστον τής δυναμικής ένεργείας εϊναι ή ένέργεια έκροφήσεως. Τό μέγεθος τής ένεργείας ένεργοποιήσεως έξαρτάται έκ τής μορφής των καμπυλών τής φυσικής καί χημικής προσροφήσεως, ή όποία καί μεταβάλλεται από συστήματος εϊς σύστημα. Έπί παραδείγματι εϊναι μικρά διά τήν χημικήν προσρόφησιν του  $H_2$  εϊς πολλές μεταλλικάς επιφανείας.

Έάν ή ένέργεια ένεργοποιήσεως τής χημικής προσροφήσεως εϊναι λίαν μεγάλη, ή ταχύτης τής χημικής προσροφήσεως εϊς χαμηλάς θερμοκρασίας δύναται νά εϊναι τόσον μικρά, ώστε, πρακτικώς, νά παρατηρηθῆ μόνον ή φυσική προσρόφησης.

### 8. 5. Ένδόθερμος προσρόφησης

Η παραδοχή ότι όλαι αι προσροφήσεις εϊναι έξώθερμοι εϊναι ίσοδύναμος μέ τήν έκφρασιν ότι ένδόθερμοι προσροφήσεις δέν δύναται νά λάβουν χώραν. Τό πρόβλημα όμως τής παραδοχής αύτης δέν εϊναι άπλου άκαδημαϊκού ένδιαφέροντος. Η ένδόθερμος προσρόφησης παίζει ιδιαίτερον ρόλον εϊς ώρισμένες έτερογενείς καταλυτικές άντιδράσεις.

Η παραδοχή ότι δέν έχομεν ένδόθερμον φυσικήν προσρόφη-

σιν βασίζεται επί των ἑξῆς: Ἐφ' ὅσον εἰς μίαν αὐθόρμητον διεργασίαν πρέπει νά ἔχωμεν ἐλάττωσιν τῆς ἐλευθέρως ἐνθαλπίας ( $\Delta G < 0$ ) καί ἐφ' ὅσον ἡ φυσική προσρόφησης ἀποτελεῖ μίαν διεργασίαν ἡ ὁποία συνοδεύεται ἀπό ἐλάττωσιν τῆς ἐντροπίας, τότε, βάσει τῆς σχέσεως

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (8.7)$$

ἡ  $\Delta H$ , ἡ ἐνθαλπία προσροφήσεως, πρέπει νά εἶναι ἀρνητική. Ἄρα ἡ προσρόφησης εἶναι ἐξώθερμος. Ἡ ἐλάττωσις τῆς ἐντροπίας προκύπτει ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι ὁ ἀριθμός τῶν βαθμῶν ἐλευθερίας, εἰς τήν κατάστασιν προσροφήσεως, εἶναι μικρότερος τοῦ ἀντιστοίχου ἀριθμοῦ εἰς τήν ἀέριον κατάστασιν. Τό γεγονός, συνεπῶς, ὅτι δέν παρατηρήθη μέχρι τοῦδε ἐνδόθερμος φυσική προσρόφησης δέν εἶναι περίεργον. Εἰς τήν φυσικήν προσρόφησην ἡ μεταβολή τῆς ἐντροπίας εἶναι πάντοτε, ὡς ἐλέχθη, ἀρνητική καθ' ὅσον εἶναι, βασικῶς, ἕν φαινόμενον συμπυκνώσεως, ἐπί τοῦ προσροφητοῦ, ἀνάλογον πρός τήν ὑγροποίησιν.

Εἰς τήν χημικήν προσρόφησην ἔχομεν χημικήν ἀντίδρασιν, περιλαμβάνουσαν διάσπασιν καί σχηματισμόν χημικῶν δεσμῶν. Καί ὅπως μερिकाί χημικαί ἀντιδράσεις εἶναι ἐνδόθερμοι, καθ' ὅμοιον τρόπον, ἀναμένεται ὅτι καί ὠρισμένοι ἐπιφανειακαί ἀντιδράσεις δύνανται νά εἶναι ἐνδόθερμοι. Συνηθίζεται εἰς τήν προσρόφησην καί ἑτερογενῆ κατάλυσιν νά χαρακτηρίζεται ὡς ἐξώθερμος ἡ προσρόφησης, ὅταν ἡ θερμότης προσροφήσεως  $Q$  ἔχει θετικήν τιμήν, ἤτοι,  $Q = -\Delta H$ .

### 8. 6. Ἰσόθερμος προσροφήσεως

Ἐκ τῆς πειραματικῆς μελέτης τῆς ἰσορροπίας κατανομῆς ἐνός ἀερίου, μεταξύ τῆς ἐπιφανείας προσροφήσεως καί τῆς ἀερίου φάσεως, διεπιστώθη ὅτι αὐτή ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς πιέσεως, τῆς θερμοκρασίας, τῆς φύσεως καί τοῦ μεγέθους ἐπιφανείας τοῦ προσροφητοῦ ὡς καί ἐκ τῆς φύσεως τοῦ ἀερίου. Ἡ ἰσόθερμος προσροφήσεως δεικνύει τήν ἐξάρτησιν τῆς προσροφουμένης ποσότητος ἐκ τῆς πιέσεως ἰσορροπίας τοῦ ἀερίου, ὑπό σταθεράν θερμοκρασίαν.

Ἡ μέθοδος BET (Brunauer-Emmett-Teller) εἶναι ἡ πλέον ἐπιτυχῆς μέθοδος διὰ τὴν μελέτην φυσικῆς προσροφήσεως, εἰς μονομοριακὰς καὶ πολυμοριακὰς στιβάδας. Διὰ τῆς μεθόδου αὐτῆς εἶναι δυνατὴ ἡ μέτρησις τῆς ἐπιφανείας τοῦ στερεοῦ.

Ἐκ τῶν διαφόρων ἰσοθέρων σημασίαν, εἰς τὴν κινητικὴν ἐρμηνείαν τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων ἐπὶ ἐπιφανειῶν, ἔχει ἡ ἰσόθερος Langmuir.

Ἡ κινητικὴ παραγωγή τῆς ἔξιωσσεως Langmuir βασίζεται ἐπὶ τῶν ἑξῆς παραδοχῶν: (α) τὰ μόρια προσροφοῦνται ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ στερεοῦ εἰς ὠρισμένας μόνον θέσεις (ἐνεργὰ κέντρα), (β) ἕκαστον ἐνεργὸν κέντρον δύναται νὰ δέχεται ἓν καὶ μόνον προσροφούμενον μόριον καὶ (γ) ἡ ἐνέργεια τῶν προσροφουμένων μορίων εἶναι ἡ αὐτὴ εἰς ὅλα τὰ κέντρα τῆς ἐπιφανείας, ἀνεξαρτήτως τῆς ἀπουσίας ἢ παρουσίας ἐτέρων μορίων εἰς γειτονικά κέντρα. Συνεπῶς δὲν ὑπάρχει ἀλληλεπίδρασις μεταξὺ τῶν μορίων εἰς τὰ διάφορα κέντρα.

Ἐάν  $\theta$  εἶναι τὸ κλάσμα τῆς κατειλημμένης μονομοριακῆς στιβάδος τῆς ἐπιφανείας ὑπὸ τῶν προσροφηθέντων μορίων εἰς χρόνον  $t$ , ἡ ταχύτης ἐκροφήσεως τῶν μορίων ἐκ τῆς ἐπιφανείας εἶναι ἀνάλογος τοῦ  $\theta$ , ἥτοι ἴση πρὸς  $k_d\theta$  ὅπου  $k_d$  εἶναι σταθερά, εἰς σταθεράν θερμοκρασίαν  $T$ . Ἡ ταχύτης προσροφήσεως τῶν μορίων ἐπὶ τῆς μὴ κατειλημμένης ἐπιφανείας  $1-\theta$  εἶναι ἀνάλογος αὐτῆς καὶ τῆς ταχύτητος, μετὰ τῆς ὁποίας τὰ μόρια προσπίπτου ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας καὶ ἡ ὁποία, διὰ δεδομένην θερμοκρασίαν, εἶναι ἀνάλογος τῆς πιέσεως τοῦ ἀερίου. Συνεπῶς ἡ ταχύτης προσροφήσεως εἶναι  $k_a(1-\theta)P$ . Κατὰ τὴν ἰσορροπίαν, ἡ ὁποία δύναται νὰ παρασταθῇ ὑπὸ τοῦ σχήματος



ἡ ταχύτης προσροφήσεως ἐξισοῦται μετὰ τὴν ταχύτητα ἐκροφήσεως, ἥτοι:

$$k_d\theta = k_a(1-\theta)P \quad (8.9)$$

$$\theta = \frac{k_aP}{k_d+k_aP} = \frac{bP}{1+bP} \quad (8.10)$$

$$\epsilon\text{ίτε} \quad \frac{\theta}{1-\theta} = bP \quad (8.11)$$

όπου  $b = \frac{k_a}{k_d}$  και  $k_a, k_d$  αἱ σταθεραὶ ταχύτητος προσροφήσεως καὶ ἐκροφήσεως.

Ἡ ἐξίσωσις (8.9) εἶναι γνωστὴ ὡς ἰσόθερμος Langmuir. Ἀποτελεῖ ὁμοῦ ἰδανικὴν περίπτωσιν.

Ἡ παραγωγή αὐτὴ τῆς ἐξισώσεως Langmuir συγκαλύπτει τὴν σημασίαν τῆς σταθερᾶς  $b$ . Διὰ τοῦτο παρίσταται ἀνάγκη νὰ θεωρήσωμεν λεπτομερέστερον τὴν κινητικὴν παραγωγὴν τῆς ἐξισώσεως αὐτῆς. Ἡ ταχύτης τῆς χημικῆς προσροφήσεως ἐξαρτᾶται: α) ἐκ τῆς πιέσεως, καθ' ὅσον καθορίζει τὸν ἀριθμὸν τῶν συγκρούσεων τῶν μορίων μετὰ τῆς ἐπιφανείας, β) ἐκ τῆς ἐνεργείας ἐνεργοποιήσεως  $E_a$  τῆς προσροφήσεως, γ) ἐκ τοῦ κλάσματος τῆς μὴ κατειλημμένης ἐπιφανείας,  $f(\theta)$ , τὸ ὁποῖον ἰσοῦται πρὸς  $1-\theta$  καὶ δ) ἐκ τοῦ συντελεστοῦ συμπυκνώσεως,  $\sigma$ , (ἢ στερεοχημικοῦ παράγοντος), ὃ ὁποῖος παριστᾶ τὸ κλάσμα τῶν μορίων τῶν ἐχόντων τὴν ἀναγκαίαν διὰ τὴν προσρόφησιν ἐνέργειαν ἐνεργοποιήσεως. Συνεπῶς ἡ ταχύτης,  $u$ , τῆς χημικῆς προσροφήσεως δίδεται ὑπὸ τῆς σχέσεως:

$$u_1 = \frac{\sigma P}{(2\pi mkT)^{1/2}} f(\theta) e^{-E_a/RT} \quad (8.12)$$

όπου  $P/(2\pi mkT)^{1/2}$  εἶναι ὁ ἀριθμὸς τῶν μορίων, μάζης  $m$ , τὰ ὁποῖα προσπίπτουν ἐπὶ τῆς μονάδος ἐπιφανείας εἰς τὴν μονάδα τοῦ χρόνου, ὡς τοῦτο προκύπτει, κατὰ τὰ γνωστά, ἐκ τῆς κινητικῆς θεωρίας τῶν ἀερίων.

Ἡ ταχύτης ἐκροφήσεως,  $u_{-1}$ , εἶναι:

$$u_{-1} = k_{-1} \Phi(\theta) e^{-E_d/RT} \quad (8.13)$$

όπου  $k_{-1}$  ἡ σταθερὰ ταχύτητος τῆς ἐκροφήσεως,  $\Phi(\theta)$  παριστᾶ τὴν συνάρτησιν τοῦ ποσοστοῦ τῆς κατειλημμένης καὶ διαθεσίμου πρὸς ἐκρόφησιν ἐπιφανείας καὶ εἶναι  $\Phi(\theta) = \theta$ , ὅταν ἕκαστον μόριον καταλαμβάνει μίαν θέσιν ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας.  $E_d$  εἶναι ἡ ἐνέργεια ἐνεργοποιήσεως τῆς ἐκροφήσεως.

Εἰς τὴν ἰσορροπίαν  $u_1 = u_{-1}$  καὶ ἄρα:

$$P = (2\pi mkT)^{1/2} \frac{k_{-1}}{\sigma} \frac{\Phi(\theta)}{f(\theta)} e^{\left(\frac{-E_d + E_a}{RT}\right)} \quad (8.14)$$

Ἡ διαφορά μεταξύ τῆς ἐνεργείας ἐνεργοποιήσεως ἐκροφῆσεως καὶ προσροφῆσεως δίδει τὴν θερμότητα προσροφῆσεως  $Q$ . Εἰς τὴν περίπτωσην κατὰ τὴν ὁποίαν ἓν μόριον καταλαμβάνει ἓν μόνον κέντρον ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας,  $\Phi(\theta) = \theta$  καὶ  $f(\theta) = 1 - \theta$ , τότε:

$$P = (2\pi mkT)^{1/2} \frac{k_{-1}}{\sigma} e^{-a/RT} \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (8.15)$$

Ἐάν λάβωμεν ὑπ' ὄψιν τὴν παραδοχὴν ( $\gamma$ ) εἰς τὴν ἰσόθερμον Langmuir, ὅτι δηλαδή ἡ θερμότης προσροφῆσεως  $Q$  εἶναι σταθερὰ δι' ὅλα τὰ κέντρα, τότε ἡ ἐξίσωσις (8.15) δύναται νὰ γραφῆ:

$$P = \frac{1}{b} \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (8.16)$$

ὅπου

$$\frac{1}{b} = \frac{k_{-1}}{\sigma} (2\pi mkT)^{1/2} e^{-a/RT} \quad (8.17)$$

Ἡ ἐξίσωσις (8.16) εἶναι ὁμοία μὲ τὴν προηγουμένην ἐξίσωσιν Langmuir (8.11).

Θέτοντες εἰς τὴν ἐξίσωσιν Langmuir

$$\theta = \frac{V}{V_m}$$

ὅπου  $V$  ὁ προσροφούμενος ὄγκος, συνήθως εἰς  $\text{cm}^3$ , καὶ  $V_m$  ὁ ἀπαιτούμενος ὄγκος διὰ τὸν σχηματισμὸν μονομοριακῆς στιβάδος ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ προσροφητοῦ, λαμβάνομεν:

$$V = \frac{V_m b P}{1 + b P} \quad (8.18)$$

Εἰς χαμηλὰς πιέσεις  $bP \ll 1$  καὶ

$$V = V_m b P \quad (8.19)$$

ἦτοι ἔχομεν εὐθύγραμμον σχέσιν μεταξύ τῆς προσροφουμένης ποσότητος καὶ τῆς πιέσεως ἰσορροπίας, καὶ ἄρα ἀνάλογον σχέσιν πρὸς τὴν ἐξίσωσιν Henry.



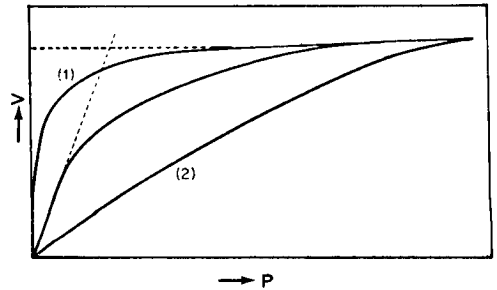
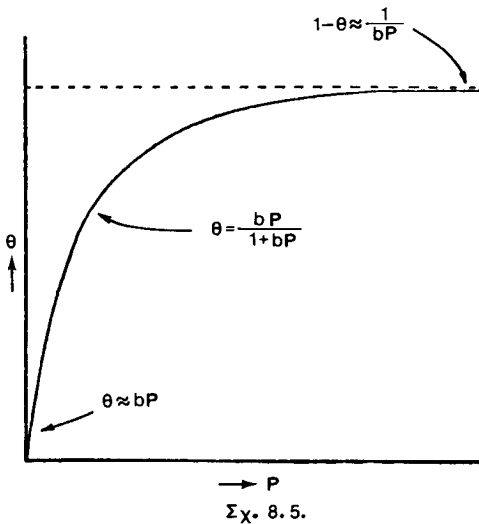
Είς μεγάλας πιέσεις  $bP \gg 1$  ή, είς ιδιαίτερας ισχυράν προσρόφησην, είς μικροτέραν πίεσιν

$$V \rightarrow V_m$$

ήτοι

$$\theta \rightarrow 1 \quad (8.20)$$

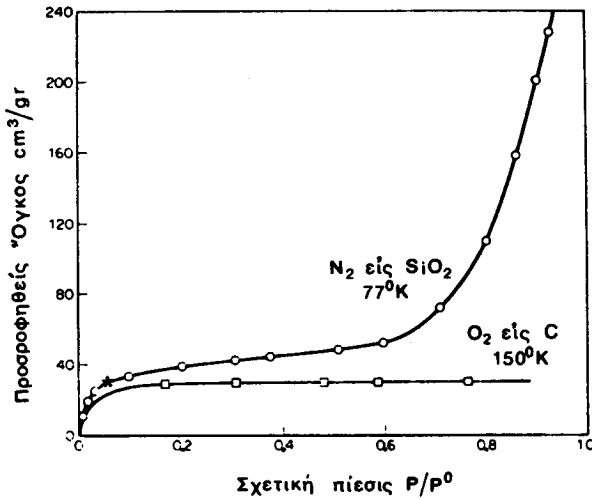
Δηλαδή ή έπιφάνεια καλύπτεται σχεδόν πλήρως διά μιᾶς μονομοριακῆς στιβάδος, καί έπομένως μεταβολή είς τήν πίεσιν έχει μικράν επίδρασιν επί τῆς προσροφουμένης ποσότητος. Τό γενικόν σχῆμα τῆς έξισώσεως Langmuir παρέχεται κατωτέρω, σχῆμα (8.5) καί σχῆμα (8.6).



Σχ. 8.6.

Όμοίως τό σχῆμα (8.7) αποδίδει τάς ισοθέρμους φυσικῆς προσροφήσεως ( $N_2$  είς  $SiO_2$  είς  $77^\circ K$ ) καί χημικῆς προσροφήσεως ( $O_2$  είς Ξυλάνθρακα είς  $150^\circ K$ ). Τό σημεῖον \* είς μή πορώδεις έπιφανεῖας παριστᾶ τόν σχηματισμόν μονομοριακῆς στιβάδος.

Ἡ κλίσις τοῦ εὐθυγράμμου τμήματος τῆς καμπύλης (είς μικράς πιέσεις) καθορίζεται έκ τῆς  $b$ , τό μέγεθος τῆς ὁποίας καθορίζεται είς μέγαν βαθμόν έκ τοῦ λόγου  $Q/RT$  τῆς έξισώσεως (8.17). Διά δεδομένην θερμοκρασίαν, ή ισόθερος προσροφήσεως, δι' ισχυράν προσρόφησην (μεγάλη τιμή  $Q$ ), εἶναι τῆς μορφῆς τῆς καμπύλης 1 (Σχ. 8.6), ένφ είς άσθενή προσρόφησην ἔχομεν τήν καμπύλην 2. Μέ αύξησιν τῆς θερμοκρασίας, ή  $b$  έλαττοῦται καί



Σχ. 8.7.

έχομεν βαθμιαίαν μετάβαση από την καμπύλην 1 εις την καμπύλην 2.

Εις ύψηλὴν πίεσιν ἡ ἐξίσωσις (8.16) δύναται νά γραφῆ καὶ ὡς

$$1-\theta = \frac{1}{bP} \quad (8.21)$$

καθ' ὅσον  $\theta \approx 1$ . Δηλαδή τότε ποσοστὸν τῆς μὴ κατειλημμένης ἐπιφανείας εἶναι ἀντιστρόφως ἀνάλογον τῆς πίεσεως. Ἡ ἐξίσωσις (8.18) δύναται νά λάβῃ τὰς μορφάς:

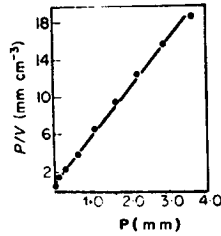
$$\frac{P}{V} = \frac{1}{bV_m} + \frac{P}{V_m} \quad (8.22)$$

$$\frac{V}{V_m P} + \frac{bV}{V_m} = b \quad (8.23)$$

$$\frac{V_m}{V} = \frac{1}{bP} + 1 \quad (8.24)$$

Συνεπῶς διαγράμματα  $P/V=f(P)$ ,  $V/P=f(V)$  καὶ  $1/V=f(1/P)$  δίδουν εὐθεῖαν γραμμὴν ἐκ τῆς ὁποίας ὑπολογίζεται ἡ τιμὴ  $V_m$  καὶ  $b$ . Ἡ ἐξίσωσις (8.23) προτιμᾶται, καθ' ὅσον δίδει τὸ  $b$  καὶ ἐκ

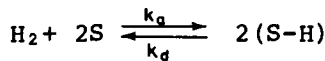
της κλίσεως. καί έκ της τεταγμένης επί τήν άρχήν. Ούτω τό σχήμα (8.8) άποδίδει τάς πειραματικές τιμάς της ίσοθέρμου Langmuir κατά τήν προσρόφησην Κι επί C εις  $-183^{\circ}\text{C}$ .



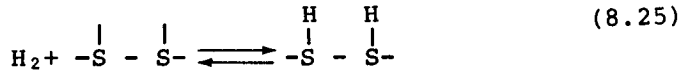
Σχ. 8.8.

### 8.7. Προσρόφησης συνοδευο - μένη υπό διασπάσεως

Εάν κατά τήν διεργασία προσροφήσεως επί της έπιφανείας λαμβάνη χώραν διάσπασις του μορίου εις δύο άτομα, έκαστον των οποίων καταλαμβάνει μίαν μόνον θέσιν, θά έχωμεν τήν ίσοροπίαν:



είτε



όπου S ή συγκέντρωσις των μή κατειλημμένων επί της έπιφανείας θέσεων.

Συνεπώς ή διεργασία προσροφήσεως δύναται νά θεωρηθῆ ως αντίδρασις μεταξύ του αερίου μορίου και των δύο θέσεων επί της έπιφανείας, ή ταχύτης της οποίας δύναται, βάσει των προηγούμενων, νά γραφῆ ως:

$$\text{ταχύτης προσροφήσεως } u_1 = k_a P (1-\theta)^2 \quad (8.26)$$

ή δέ διεργασία έκροφήσεως ως:

$$\text{ταχύτης έκροφήσεως } u_{-1} = k_d \theta^2 \quad (8.27)$$

Είς τήν ίσοροπίαν αι δύο ταχύτητες θά είναι ίσαι και άρα:

$$\frac{k_a}{k_d} = b = \frac{[\text{S-H}]^2}{[\text{H}_2][\text{S}]^2} = \frac{\theta^2}{P(1-\theta)^2} \quad (8.28)$$

είτε

$$\frac{\theta}{1-\theta} = b^{1/2} P^{1/2} \quad (8.29)$$

Ἡ ἐξίσωσις αὐτή δύναται νά γραφῆ:

$$\theta = \frac{(bP)^{1/2}}{1 + (bP)^{1/2}} \quad (8.30)$$

Ἐάν ἡ πίεσις εἶναι μικρά, ὥστε  $(bP)^{1/2} \ll 1$ , τό κατειλημμένον ποσοστόν εἶναι ἀνάλογον τῆς  $P^{1/2}$ . Ἐάν ἡ πίεσις εἶναι μεγάλη, ὥστε  $(bP)^{1/2} \gg 1$ , θά ἔχωμεν:

$$1 - \theta = \frac{1}{(bP)^{1/2}} \quad (8.31)$$

ἦτοι, τό κλάσμα τῆς μῆ κατειλημμένης ἐπιφανείας εἶναι ἀντίστροφως ἀνάλογον τῆς  $P^{1/2}$ .

Ἐάν τό προσροφούμενον μόριον διασπᾶται εἰς  $n$  άτομα θά ἔχωμεν ἀντιστοίχως:

$$\theta = \frac{(bP)^{1/n}}{1 + (bP)^{1/n}} \quad (8.32)$$

### 8.8. Ἀνταγωνιστική χημική προσρόφσις

Ἡ ἰσόθερμος Langmuir διὰ δύο ἀέρια προσροφούμενα, συγχρόνως, ἐπὶ τοῦ αὐτοῦ προσροφητοῦ εἶναι λίαν χρήσιμος διὰ τὴν ἐρμηνείαν τῆς κινητικῆς τῶν ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας ἀντιδράσεων, αἱ ὁποῖαι περιλαμβάνουν δύο οὐσίες. Ἐάν  $\theta_A$  καὶ  $\theta_B$  εἶναι τὰ κλάσματα τῆς ἐπιφανείας τὰ ὁποῖα κατέχονται ὑπὸ τῶν μορίων  $A$  καὶ  $B$ , τό μῆ καλυπτόμενον κλάσμα αὐτῆς θά εἶναι  $1 - \theta_A - \theta_B$ . Ὑποθέτοντες ὅτι ἡ προσρόφσις δέν συνοδεύεται ὑπὸ διασπάσεως, θά ἔχωμεν:

$$\text{ταχύτης προσροφήσεως τοῦ } A = k_A P_A (1 - \theta_A - \theta_B) \quad (8.33)$$

ὅπου  $P_A$  ἡ μερική πίεσις τοῦ  $A$ . Διὰ τὴν ταχύτητα ἐκροφήσεως τοῦ  $A$  θά ἔχωμεν:

$$\text{ταχύτης ἐκροφήσεως τοῦ } A = k_d \theta_A \quad (8.34)$$

Εἰς τὴν ἰσορροπίαν ἰσχύει:

$$\frac{\theta_A}{1 - \theta_A - \theta_B} = b_A P_A \quad (8.35)$$

Διά τό Β θά ἔχωμεν ὁμοίως:

$$\frac{\theta_B}{1-\theta_A-\theta_B} = b_B P_B \quad (8.36)$$

Ἐκ τῶν δύο τούτων ἐξισώσεων προκύπτει ὅτι:

$$\left. \begin{aligned} \theta_A &= \frac{b_A P_A}{1+b_A P_A+b_B P_B} \\ \theta_B &= \frac{b_B P_B}{1+b_A P_A+b_B P_B} \end{aligned} \right\} \quad (8.37)$$

καί

ἢ γενικῶς, διά  $i$  συστατικά

$$\left. \begin{aligned} \theta_A &= \frac{b_A P_A}{1+\sum_i b_i P_i} \\ \theta_B &= \frac{b_B P_B}{1+\sum_i b_i P_i} \end{aligned} \right\} \quad (8.38)$$

Ἡ ἐξίσωσις (8.37) μεταπίπτει εἰς τήν γνωστήν ἤδη ἰσόθερμον Langmuir ἐάν  $P_B=0$ , ἥτοι δέν παρευρίσκεται τό ἀέριον Β, ἢ ἐάν  $b_B=0$ , ἥτοι ἐάν τό ἀέριον Β δέν προσροφῆται. Εἶναι προφανές ὅτι τό καλυπτόμενον, ὑπό τοῦ ἑνός ἀερίου, κλάσμα τῆς ἐπιφανείας ἐλαττοῦται ἐάν ἀυξηθῆ ἡ πίεσις τοῦ ἄλλου ἀερίου, καθ' ὅσον ἔχομεν τήν περίπτωσιν τῆς ἀνταγωνιστικῆς χημικῆς προσροφήσεως μεταξύ τῶν μορίων τῶν δύο ἀερίων διά περιορισμένον ἀριθμόν θέσεων τῆς ἐπιφανείας.

Πρέπει νά τονισθῆ ὅτι ὀλίγαι εἶναι αἱ χημικαί προσροφήσεις αἱ ὁποῖαι ἀκολουθοῦν τήν ἐξίσωσιν Langmuir εἰς ὄλην τήν ἔκτασιν καταλήψεως τῆς ἐπιφανείας. Ἄλλά ἡ ἐξίσωσις αὐτή ἰσχύει, εἰς πολλά συστήματα, διά περιορισμένην ἔκτασιν καταλήψεως αὐτῆς. Τοῦτο ὀφείλεται εἰς τό ὅτι ἡ ἐξίσωσις βασίζεται ἐπί τῶν ἐξῆς παραδοχῶν: (1) Τό προσροφούμενον ἀέριον συμπεριφέρεται ἰδανικῶς εἰς τήν ἀέριον φάσιν, (2) Τό προσροφούμενον περιορίζεται εἰς μίαν μονομοριακὴν στιβάδα, (3) ἡ ἐπιφάνεια θεωρεῖται ὁμοιογενής, ὑπό τήν ἔννοιαν ὅτι ἡ ἱκανότης πρὸς ἀντίδρασιν τῶν διαφόρων θέσεων τῆς ἐπιφανείας εἶναι ἡ αὐτή, (4) δέν ὑπάρχει ἀλληλεπίδρασις μεταξύ τῶν διαφόρων προσροφηθέντων μορίων καί (5) τά προσροφηθέντα μόρια τοῦ ἀερίου

είναι έντοπισμένα, ήτοι δέν μετακινούνται επί τής έπιφανείας.

Μολονότι ή πρώτη υπόθεσις είναι όρθή εις μικράς πιέσεις, ή τρίτη υπόθεσις δέν ισχύει, καθ'όσον ή έπιφάνεια, εις τήν πραγματικότητα, είναι έτερογενής. Ή χημική συγγένεια τών μορίων του άερίου είναι διάφορος διά διαφόρους έπιφανείας ενός κρυστάλλου, και έχομεν διάφορα είδη θέσεων εις τά όποια λαμβάνει χώραν ή χημική προσρόφησης, π.χ. εις γωνίας, θραυσθέντα σημεΐα, και άτελείας του κρυστάλλου. Ή έτερογένεια τής έπιφανείας οδηγεί εις τήν έλάττωσιν τής ένεργείας συνδέσεως μέ αύξησιν τής κατειλημμένης έπιφανείας, ήτοι εις έλάττωσιν τής θερμότητος προσροφήσεως μέ αύξησιν τής θ. Ή μή όρθότης τής υποθέσεως (4) άποδεικνύεται, εις πολλές περιπτώσεις, πειραματικώς. Ή πέμπτη υπόθεσις δέν είναι πάντοτε όρθή καθ'όσον υπάρχουν άρκετά περιπτώσεις κατά τάς όποιάς τά επί τής έπιφανείας προσροφηθέντα μόρια δέν είναι άκίνητα.

### 8.9. Εύκινησία προσροφηθέντων μορίων

Ή όρος περιλαμβάνει γενικώς εύκινησίας δονητικού και (ή) περιστροφικού χαρακτήρος, ως και εύκινησίας μεταφορικού χαρακτήρος. Τοϋτο έχει σημασίαν εις τήν έτερογενή κατάλυσιν, καθ'όσον τά μόρια δύνανται νά μεταβαίνουν εις γειτονικάς θέσεις τής έπιφανείας. Συνεπώς εάν υποθέσωμεν ότι τό προσροφηθέν μόριον ή σύμπλοκον κατέχει δύο μεταφορικούς βαθμούς έλευθερίας επί τής έπιφανείας, συμπεριφέρεται δηλαδή ως άέριον κινούμενον εις δύο διαστάσεις, και εάν έχη τούς αύτούς βαθμούς έλευθερίας δονήσεως και περιστροφής ως εις τήν άέριον φάσιν, τότε ή συνάρτησις καταμερισμοϋ του συμπλόκου δύναται νά είναι  $F_* = f_{g(2)} f_v f_r f_{e1}$  όπου  $f_{g(2)}$  αναφέρεται εις δύο βαθμούς έλευθερίας.

Ή μετάβασις του συμπλόκου ή προσροφηθέντων μορίων, ως και τών διασπασθέντων εις άτομα μορίων, δύναται νά γίνη εις τήν έπομένην γειτονικήν κενήν θέσην ή και εις έτέρας θέσεις, άνεξαρτήτως τής διευθύνσεως (μετά προηγουμένην μετάβασιν εις άνωτέραν ένεργειακήν στάθμην και άπενεργοποίησιν), καθ'όσον αύτή έξαρτάται εκ τής δεδομένης θέσεως, εις ώρισμένας θέσεις του πλέγματος.

### 8.10. Στατιστικός ύπολογισμός τῆς ἰδανικῆς προσροφῆσεως

Χρησιμοποιούντες τὰς μεθόδους τῆς στατιστικῆς μηχανικῆς δυνάμεθα νὰ λάβωμεν ἐξίσωσιν, ἰσοδύναμον τῆς προηγουμένης ἰσοθέρμου, εἰς τὴν ὁποίαν αἱ σταθεραὶ ἐκφράζονται διὰ τῶν συναρτήσεων καταμερισμοῦ.

Θεωρήσωμεν τὴν περίπτωσιν προσροφῆσεως, ἄνευ διασπάσεως. Ἐστω ὅτι ὁ ὄγκος τοῦ ἀερίου εἶναι  $V \text{ cm}^3$  καὶ ὅτι τὸ ἐμβαδὸν τῆς ἐπιφανείας εἶναι  $S \text{ cm}^2$ . Εἰς τὴν ἰσορροπίαν, ὁ ἀριθμὸς τῶν μὴ κατειλημμένων θέσεων, ἔστω ὅτι εἶναι  $N_s$  καὶ ὁ ἀριθμὸς τῶν προσροφηθέντων μορίων  $N_a$ . Ὁ ὀλικὸς ἀριθμὸς τῶν μορίων εἰς τὴν ἀέριον φάσιν, ἔστω  $N_g$ . Δυνάμεθα νὰ καθορίσωμεν τὰς συγκέντρώσεις ὡς ἐξῆς:

Συγκέντρωσις εἰς ἀέριον φάσιν  $C_g = N_g/V$  μόρια κατὰ  $\text{cm}^3$ .

Συγκέντρωσις μὴ κατειλημμένων θέσεων  $C_s = N_s/S$  θέσεις κατὰ  $\text{cm}^2$ .

Συγκέντρωσις προσροφηθέντων μορίων  $C_a = N_a/S$  μόρια κατὰ  $\text{cm}^2$ .

Δεχόμενοι ὅτι ἔχομεν ἰσορροπίαν κατὰ τὸ σχῆμα  $C_g + C_s \rightleftharpoons C_a$ , ἢ σταθερὰ ἰσορροπία διὰ τὴν διεργασίαν αὐτὴν τῆς προσροφῆσεως θὰ εἶναι:

$$K_c = \frac{C_a}{C_g C_s} = \frac{N_a}{(N_g/V) N_s} \quad (8.39)$$

εἴτε

$$K_c = \frac{F_a}{F_g F_s} e^{a/kT} \quad (8.40)$$

ὅπου  $F$  αἱ ὀλικάι συναρτήσεις καταμερισμοῦ, ἡ μὲν  $F_g$  κατὰ μονάδα ὄγκου, αἱ δὲ  $F_s, F_a$  κατὰ μονάδα ἐπιφανείας τῶν κατειλημμένων καὶ μὴ θέσεων τῆς ἐπιφανείας καὶ  $Q$  ἡ θερμότης προσροφῆσεως, ἡ ὁποία εἶναι:

$$Q = -\Delta H$$

Ἡ σχέσηις αὐτὴ δύναται νὰ γραφῆ:

$$\frac{C_a}{C_g C_s} = \frac{f_a}{F_g F_s} e^{a/kT} \quad (8.41)$$

διότι ἰσχύει γενικῶς:

$$F = f_{tr} f_r f_v f_{el}$$

όπου  $f_{1r}, f_r, f_v, f_{e1}$  αϊ μοριακαί συναρτήσεις καταμερισμού τής μεταφορικῆς, περιστροφικῆς, δονητικῆς καί ἠλεκτρονιακῆς ἐνεργείας. Ἡ συνάρτησις καταμερισμοῦ τῶν μῆ κατειλημμένων θέσεων εἶναι πρακτικῶς ἴση μέ τήν μονάδα, ἤτοι  $F_s = f_s = 1$ , καθ' ὅσον δέν ὑπάρχει ἐλευθερία κινήσεως.

Ἡ συνάρτησις καταμερισμοῦ τῶν προσροφηθέντων μορίων  $F_a = f_a$  περιλαμβάνει τάς συναρτήσεις καταμερισμοῦ περιστροφῆς καί δονήσεως τῶν προσροφηθέντων μορίων, ἤτοι  $F_a = f_a = f_v f_r$ .

θεωροῦμεν ὅτι τά προσροφηθέντα μόρια εἶναι ἐντοπισμένα ἐπί τῆς ἐπιφανείας, ἤτοι δέν ἔχομεν μεταφορικούς βαθμούς ἐλευθερίας. Ἡ συγκέντρωσις  $C_g$  εἶναι ἴση πρός  $P/KT$  καί ἡ  $F_g$  δύναται νά γραφῆ:

$$F_g = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} f_g \quad (8.42)$$

όπου ἡ  $f_g$  ἀναφέρεται εἰς τάς συναρτήσεις καταμερισμοῦ περιστροφῆς καί δονήσεως  $f_g = f_{r(g)} f_{v(g)}$ . Ἐάν τό προσροφηθέν μόριον εἶναι μονατομικόν, τότε  $f_g = 1$ , δοθέντος ὅτι  $f_{e1} = 1$ . Ἐάν  $\theta$  εἶναι τό ποσοστόν τῆς κατειλημμένης ἐπιφανείας θά ἔχομεν:

$$\frac{C_a}{C_s} = \frac{\theta}{1-\theta} \quad (8.43)$$

εἴτε

$$\frac{\theta}{1-\theta} = C_g \frac{f_a}{F_g f_s} e^{a/KT} \quad (8.44)$$

Συνεπῶς, ἐκ τῆς ἐξίσωσως (8.44), προκύπτει:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = P \frac{h^3}{(2\pi m)^{3/2} (kT)^{5/2}} \frac{f_a}{f_g} e^{a/KT} \quad (8.45)$$

εἴτε

$$P = \frac{(2\pi m)^{3/2} (kT)^{5/2}}{h^3} \frac{f_g}{f_a} e^{-a/KT} \frac{\theta}{1-\theta} \quad (8.46)$$

Συγκρίνοντας τήν ἐξίσωσιν ταύτην μέ τήν ἐξίσωσιν (8.16), παρατηροῦμεν ὅτι, ἐκ τῆς στατιστικῆς θεωρίας, ἡ τιμή  $1/b$  δίδεται ὑπό τῆς σχέσεως:

$$\frac{1}{b} = \frac{(2\pi m)^{3/2} (kT)^{5/2}}{h^3} \frac{f_g}{f_a} e^{-a/KT} \quad (8.47)$$



Ἡ διαφορά ὀφείλεται εἰς τοὺς δύο ἐπὶ πλέον βαθμοὺς ἐλευθερίας τῆς μεταφορικῆς κινήσεως, καθ' ὅσον εἰς τὴν προηγουμένην σχέσιν ἐλήφθη ὑπ' ὄψιν μόνον ὁ ἀριθμὸς τῶν μορίων, τῶν προσπιπτόντων ἐπὶ τῆς μονάδος ἐπιφανείας εἰς τὴν μονάδα τοῦ χρόνου (ἦτοι κατὰ μίαν μόνον διεύθυνσιν).

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω συνάγεται ὅτι ὁ λόγος  $k_{-1}/\sigma$  δύναται νὰ ὑπολογισθῇ ἐάν ὑπολογισθοῦν αἱ ἀντίστοιχοι συναρτήσεις καταμερισμοῦ. Ἐπαναλαμβάνεται ὅτι αἱ  $f_g$  καὶ  $f_a$  εἶναι αἱ συναρτήσεις καταμερισμοῦ περιστροφῆς καὶ δονήσεως τοῦ μορίου εἰς τὴν ἀέριον κατάστασιν καὶ ἐν προσροφήσει.

Ἐάν θεωρήσωμεν ὅτι τὰ μόρια εἶναι ἐντοπισμένα καὶ ὑφίστανται μόνον δονητικὰς κινήσεις, ἦτοι συμπεριφέρονται ταῦτα ὡς ἀρμονικοὶ ταλαντωταί, τότε δυνάμεθα νὰ ὑποθέσωμεν ὅτι ἡ θεμελιώδης συχνότης  $\nu_z$  καθέτως πρὸς τὴν ἐπιφάνειαν εἶναι διάφορος τῶν δύο συχνοτήτων  $\nu_{xy}$  παραλλήλως πρὸς αὐτήν. Ἄρα ἡ συνάρτησις καταμερισμοῦ διὰ τὰ προσροφηθέντα μόρια εἶναι τὸ γινόμενον τῶν ἀντιστοίχων συναρτήσεων καταμερισμοῦ, ἦτοι:

$$f_a = [1 - \exp(-h\nu_z/kT)]^{-1} [1 - \exp(-h\nu_{xy}/kT)]^{-2} \quad (8.48)$$

Ἐπομένως θὰ ἔχωμεν:

$$\frac{1}{b} = \frac{(2\pi m)^{3/2} (kT)^{5/2}}{h^3} \frac{f_g}{[1 - \exp(-h\nu_z/kT)]^{-1} \cdot [1 - \exp(-h\nu_{xy}/kT)]^{-2}} e^{-Q/RT} \quad (8.49)$$

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως  $\theta = bP/1 + bP$  προκύπτει ὅτι διὰ  $\theta = 1/2$ ,  $b = 1/P$ . Ἡ  $b$  ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς θερμότητος προσροφήσεως, τῆς μάζης  $m$  καὶ τῶν συναρτήσεων καταμερισμοῦ τῆς δονητικῆς κινήσεως εἰς τὰς προσροφηθείσας θέσεις καὶ ἐκ τῆς ἐσωτερικῆς συναρτήσεως καταμερισμοῦ  $f_g$  (βάσει τῆς σχέσεως  $F_g = f_{tr} f_g$ ).

Τὸ μειονέκτημα εἰς τὴν ὡς ἄνω παραγωγὴν τῆς σχέσεως εἶναι ὅτι ἡ θερμότης προσροφήσεως θεωρεῖται ὡς ἀνεξάρτητος τῆς θερμοκρασίας, καὶ ἡ αὐτὴ δι' ὅλας τὰς θέσεις. Εὐρέθη ἐκ θερμομετρικῶν πειραμάτων ὅτι ἡ θερμότης προσροφήσεως ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς θερμοκρασίας, καὶ ἐλαττοῦται μὲ τὴν αὐξησιν τῆς καλύψεως τῆς ἐπιφανείας. Τοῦτο δύναται νὰ ἀποδοθῇ εἰς διάφορον τιμὴν τοῦ  $b$ , ἦτοι τῶν χαρακτηριστικῶν προσροφήσεως

εις διαφόρους θέσεις. Εάν διαχωρίσωμεν τας θέσεις προσροφήσεως εις ομάδας, βάσει τής τιμής  $b_i$  αυτών, τότε τό κατελιημμένον ποσοστόν τής επιφανείας θά είναι:

$$\theta = \sum f_i \theta_i = \sum \frac{f_i b_i P}{1 + b_i P} \quad (8.50)$$

δπου  $f_i$  τό ποσοστόν τών θέσεων τών ανηκουσών εις τήν ομάδα  $i$ . Ἡ σχέσηις αὐτή, βάσει ὠρισμένων παραδοχῶν τας ὁποίας εἰσήγαγεν ὁ Zeldowitch, ὡς π.χ. ὅτι ὑπάρχει ἐπί τής καταλυτικῆς ἐπιφανείας μία ἐκθετικὴ κατανομὴ τών θέσεων προσροφήσεως, σχετιζομένη μέ διάφορον θερμότητα προσροφήσεως, δίδει:

$$\theta = kP^{1/n} \quad (8.51)$$

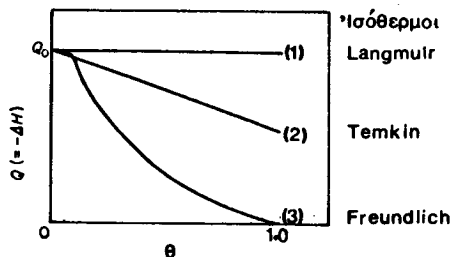
ἡ ὁποία εἶναι τής αὐτῆς μορφῆς μέ τήν ἐξίσωσιν Freundlich.

Εὐρέθη ὅτι εις πολλά συστήματα περιλαμβάνοντα χημικήν προσρόφησιν ἀερίων ἐπί μετάλλων καί ὀξειδίων τούτων, ἰσχύει καλύτερον ἢ ἐξίσωσις Freundlich ἢ ἡ ἐξίσωσις Langmuir. Τοῦτο δηλοῖ ὅτι, βασικῶς, εἶναι ὀρθή ἡ ἀποψις Zeldowitch. Ὁ Temkin δέχεται ὅτι, λόγῳ τής ἑτερογενείας τής ἐπιφανείας καί τών ἐμφανιζομένων δυνάμεων ἀπώσεως μεταξὺ τών προσροφουμένων μορίων, ἡ μεταβολὴ τής θερμότητος προσροφήσεως μετά τοῦ  $\theta$  εἶναι γραμμική, ἦτοι:

$$Q = Q_0 (1 - \alpha\theta) \quad (8.52)$$

δπου  $\alpha$  καί  $Q_0$  εἶναι σταθερά διὰ δεδομένον σύστημα καί θερμοκρασίαν (ἰσόθερμος Temkin).

Τό σχῆμα (8.9) ἀποδίδει τήν μεταβολήν τής θερμότητος προσροφήσεως μετά τοῦ  $\theta$ .



Σχ. 8.9.

### 8.11. Κινητική αντιδράσεων επί επιφανειών

Ἡ κινητική καταλυτικῶν αντιδράσεων αερίων ἐπί στερεῶν ἐπιφανειῶν περιλαμβάνει τὰς διεργασίας:

- 1) Διάχυσιν τῶν αντιδρώντων μορίων πρὸς τὴν ἐπιφάνειαν
- 2) Προσρόφησιν τῶν μορίων ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας
- 3) Ἀντίδρασιν ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας
- 4) Ἐκρόφησιν τῶν προϊόντων ἀντιδράσεως
- 5) Διάχυσιν τῶν ἐκροφηθέντων ἐκ τῆς ἐπιφανείας προϊόντων ἐντὸς τῆς αερίου φάσεως.

Αἱ διεργασίαι (1) καὶ (5) δέν δύνανται νά εἶναι αἰβραδυτέραι, καί συνεπῶς αἱ καθορίζουσαι τὴν ὀλικὴν ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως, καθ' ὅσον αἱ ἕτερογενεῖς διεργασίαι συνδέονται μέ σημαντικὴν ἐνέργειαν ἐνεργοποίησεως ἐνῶ ἡ διάχυσις, εἰς τὴν αέριον φάσιν, δέν ἀπαιτεῖ ἐνέργειαν ἐνεργοποίησεως. Ἄλλ' ἐφ' ὅσον ἡ διάχυσις εἶναι βραδυτέρα ἐν διαλύματι ἢ ἐν αερίῳ φάσει, δύνανται νά ἀποτελέσῃ τὸ καθορίζον τὴν ταχύτητα στάδιον εἰς ἕτερογενεῖς ἀντιδράσεις στερεοῦ-ὑγροῦ, ὡς καί εἰς ὠρισμένας ἕτερογενεῖς διεργασίας αερίων ἐντὸς λίαν πορωδῶν στερεῶν καταλυτῶν.

Ἡ ἐνέργεια ἐνεργοποίησεως τῆς ἐκροφῆσεως συνήθως εἶναι μεγάλη καί, εἰς ἀρκετάς ἀντιδράσεις, ἡ διεργασία (4) τῆς ἐκροφῆσεως τῶν προϊόντων ἀποτελεῖ τὴν καθορίζουσαν ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως. Εἰς πολλάς ὁμως περιπτώσεις ὁ διαχωρισμός τῶν διεργασιῶν (3) καί (4) εἶναι δύσκολος, καί ἡ ταχύτης ἀντιδράσεως καθορίζεται ἐκ τοῦ συνδυασμοῦ τῶν διεργασιῶν (3) καί (4). Δηλαδή ἡ ἀντίδρασις ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας, δίδουσα τὰ αέρια προϊόντα, θεωρεῖται ὡς ἓν στάδιον. Ἡ διεργασία (3) ἀποτελεῖ τὴν καρδίαν τοῦ μηχανισμοῦ τῆς ἕτερογενοῦς καταλύσεως.

Ἡ φύσις τῶν προσροφουμένων εἰδῶν τὰ ὁποῖα ἀντιδροῦν, ἡ ἐπιφάνεια ἐπὶ τῆς ὁποίας προσροφοῦνται καί ἡ ἀλληλεπίδρασις τῶν προσροφουμένων εἰδῶν μεταξὺ των καί μετὰ τῆς ἐπιφανείας, ἀποτελοῦν τὸ κύριον ἀντικείμενον τῆς μελέτης τοῦ μηχανισμοῦ τῆς ἕτερογενοῦς καταλύσεως. Δοθέντος ὅτι ἡ ἐξάρτησις τῆς διαχύσεως ἐκ τῆς θερμοκρασίας εἶναι ἀνάλογος τῆς  $T^{1/2}$ , ἐνῶ διὰ τὴν χημικὴν ἀντίδρασιν ἔχομεν ἐκθετικὴν τοιαύτην, ἔπεται ὅτι

έάν ή ταχύτης τής καταλυτικής αντίδράσεως αύξάνη όλίγον μετά τής θερμοκρασίας, τότε ή ταχύτης αντίδράσεως καθορίζεται από τήν διάχυσιν.

### 8. 12. Άντιδράσεις επί τής έπιφανείας

Έστω ή έπιφανειακή αντίδρασις περιλαμβάνουσα έν είδος αντιδρώντων μορίων Α. Κατά τήν ισόθερμον Langmuir τό ποσοστόν τής κατειλημμένης έπιφανείας θ σχετίζεται μέ τήν πίεσιν διά τής σχέσεως

$$\theta = \frac{bP}{1+bP}$$

Η ταχύτης τής αντίδράσεως υ είναι ανάλογος του κατειλημμένου, υπό των αντιδρώντων μορίων, κλάσματος τής έπιφανείας, θ, ήτοι είναι ανάλογος τής ποσότητας, ή οποία καθορίζεται από τήν ισόθερμον Langmuir, επί τής έπιφανείας.

$$\text{Άρα ταχύτης αντίδράσεως} = \frac{k' bP}{1+bP} \quad (8.53)$$

Η σχέση ατή βασίζεται επί τής παραδοχής ότι ή ίσορροπία προσροφήσεως δέν μεταβάλλεται λόγω τής αντίδράσεως. Η προηγούμενη έξίσωσις μεταξύ ταχύτητος αντίδράσεως και πίεσεως έχει τήν ατήν μορφήν μέ τό σχήμα (8.5) εις τό όποιον έχομεν  $\theta=f(P)$ .

Έάν ή πίεσις είναι μικρά, τότε  $bP \ll 1$  και άρα:

$$\text{ταχύτης} = k' bP = k'' P \quad (8.54)$$

ήτοι ή αντίδρασις είναι πρώτης τάξεως. Η διάσπασις π.χ.  $2HJ \rightarrow J_2 + H_2$  επί Pt είναι πρώτης τάξεως.

Σημειούται ότι ή αντίδρασις ατή, ως όμοιογενής αντίδρασις, αναφέρεται ως δευτέρας τάξεως.

Εις ύψηλάς πιέσεις  $bP \gg 1$ . Άρα:

$$\text{ταχύτης} = k' \quad (8.55)$$

Η αντίδρασις είναι ανεξάρτητος τής πίεσεως και τουτο σημαίνει ότι είναι μηδενικής τάξεως. Δηλαδή διά  $\theta \approx 1$  έχομεν κορεσμόν και ή ποσότης του προσροφουμένου αερίου δέν δύναται

νά αύξηθῆ δι' αύξήσεως τῆς πίεσεως. Ἐάν ὁμως ἡ πίεσις ἐλαττωθῆ σημαντικῶς, θά φθάσωμεν εἰς τήν περίπτωσιν κατά τήν ὁποίαν ἡ ἐπιφάνεια εἶναι ὀλίγον κατειλημμένη καί τελικῶς καταλήγομεν, δι' ἐλαττώσεως τῆς πίεσεως, εἰς ἀντίδρασιν πρώτης τάξεως. Εἰς ἐνδιαμέσους πίεσεις ἔχομεν κλασματικήν τάξιν.

### 8.13. Χημική παρεμπόδισις

Ἡ χημική παρεμπόδισις παρατηρεῖται εἰς πολλάς περιπτώσεις ἀντιδράσεων ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας κατά τὰς ὁποίας ἔχομεν καί προσρόφησιν μιᾶς οὐσίας, ἡ ὁποία δέν ἀποτελεῖ τὸ ἀντιδρῶν συστατικόν. Ἐστω ὅτι τὸ Α εἶναι τὸ ἀντιδρῶν ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας συστατικόν καί Β ὁ παρεμποδιστής (μὴ ἀντιδρῶν συστατικόν), ὁ ὁποῖος ἐπίσης προσροφεῖται. Ἐάν  $\theta_A$  καί  $\theta_B$  εἶναι τὰ κλάσματα τῆς κατειλημμένης ἐπιφανείας ὑπὸ τοῦ ἀντιδρῶντος συστατικοῦ Α καί παρεμποδιστοῦ Β, ἀντιστοίχως, θά ἔχωμεν:

$$\theta_A = \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_B P_B}$$

ὅπου  $P_B$  ἡ μερική πίεσις τοῦ παρεμποδιστοῦ. Ἡ ταχύτης ἀντιδράσεως τοῦ Α, ἴση πρὸς  $k'\theta$ , θά εἶναι:

$$v_A = \frac{k' b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_B P_B} \quad (8.56)$$

Εἰς τήν γενικήν περίπτωσιν θά ἔχωμεν:

$$v_A = \frac{k' b_A P_A}{1 + \sum b_i P_i} \quad (8.57)$$

Ἀπουσία παρεμποδιστῶν ἢ ἀνωτέρω σχέσις μεταπίπτει εἰς τήν ἐξίσωσιν (8.53).

Εἰς τήν περίπτωσιν τῆς ἐξισώσεως (8.56), ἐάν ἡ πίεσις τοῦ ἀντιδρῶντος συστατικοῦ Α εἶναι μικρά, ὅτε ὁ ὅρος  $b_A P_A$  εἶναι ἀμελητέος ἔναντι τοῦ  $1 + b_B P_B$ , ἡ ταχύτης τῆς παρεμποδιζομένης ἀντιδράσεως θά εἶναι:

$$v_A = \frac{k' b_A P_A}{1 + b_B P_B} \quad (8.58)$$

Ἐάν τό ἀντιδρῶν συστατικόν Α προσροφῆται ἀσθενῶς καί τό μὴ ἀντιδρῶν Β, τό ὁποῖον δύναται νά εἶναι καί προϊόν τῆς ἀντιδράσεως, λίαν ἰσχυρῶς, ὅτε  $b_B P_B \gg b_A P_A$ , καί  $b_B P_B \gg 1$ , θά ἔχωμεν:

$$\theta_A = \frac{b_A P_A}{b_B P_B} \quad (8.59)$$

Ἄρα:

$$v_A = k' \theta_A = K \frac{P_A}{P_B} \quad (8.60)$$

Δηλαδή ἡ ταχύτης εἶναι ἀντιστρόφως ἀνάλογος τῆς πιέσεως τοῦ παρεμποδιστοῦ Β. Οὕτω κατὰ τὴν διάσπασιν τῆς ἀμμωνίας ἐπὶ Ρτ εὐρέθη ὅτι ἡ ἀντίδρασις παρεμποδίζεται ἀπὸ τό παραγόμενον, κατὰ τὴν διάσπασιν, ὑδρογόνον καί ἡ ταχύτης ἀντιδράσεως εἶναι:

$$\text{ταχύτης} = \frac{k' [\text{NH}_3]}{[\text{H}_2]} \quad (8.61)$$

Ἡ ἀμμωνία προσροφεῖται ἀσθενῶς καί τό ὑδρογόνον, ὑπὸ τὰς συνθήκας τοῦ πειράματος, ἰσχυρῶς. Δέν ὑπάρχει παρεμπόδισις ἀπὸ τό  $\text{N}_2$  διότι τοῦτο προσροφεῖται εἰς ἐλάχιστον, μὴ λαμβανόμενον ὑπ' ὄψιν, βαθμόν.

Ἐάν ἀμφότερα προσροφῶνται ἰσχυρῶς, τότε  $b_A P_A \gg 1 \ll b_B P_B$  καί:

$$\theta = \frac{b_A P_A}{b_A P_A + b_B P_B} \quad (8.62)$$

Ἄρα:

$$\text{ταχύτης, } v_A = \frac{k' b_A P_A}{b_A P_A + b_B P_B} \quad (8.63)$$

#### 8.14. Περίπτωσης δύο ἀντιδρώντων συστατικῶν

Εἰς περίπτωσιν δύο ἀντιδρώντων συστατικῶν, ἡ ταχύτης τῆς ἐπιφανειακῆς ἀντιδράσεως θά εἶναι ἀνάλογος τῶν κατειλημμένων κλασμάτων  $\theta_A, \theta_B$  ὑπὸ τῶν μορίων Α καί Β, ἀντιστοίχως:

$$\text{ταχύτης ἀντιδράσεως} = \frac{k' b_A P_A b_B P_B}{(1 + b_A P_A + b_B P_B)^2} \quad (8.64)$$

ὅπου  $P_A$  καί  $P_B$  αἱ μερικαὶ πιέσεις τῶν Α καί Β.

Εάν τό αντιδρών A προσροφηται λίαν άσθενώς, ώστε τό  $b_A P_A$  είς τόν παρονομαστήν νά δύναται νά παραληφθῆ, τότε ἡ προηγουμένη έξίσωσις γράφεται:

$$\text{ταχύτης αντιδράσεως} = \frac{k' b_A P_A b_B P_B}{(1 + b_B P_B)^2} \quad (8.65)$$

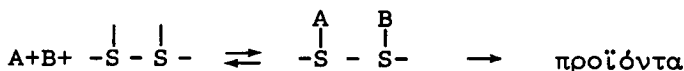
Εάν δέ τό B προσροφηται λίαν ίσχυρώς, τότε  $b_B P_B \gg 1$  καί θά έχωμεν:

$$\text{ταχύτης αντιδράσεως} = \frac{k' b_A P_A}{b_B P_B} \quad (8.66)$$

ἦτοι, ἡ ταχύτης εἶναι αντίστροφως ανάλογος τῆς πίεσεως τοῦ ίσχυρώς προσροφουμένου αντιδρώντος συστατικοῦ B καί ἡ τάξις τῆς αντιδράσεως ὡς πρός τό B εἶναι -1.

### 8.15 Σύγκρισις ταχυτήτων ἑτερογενῶν καί ὁμοιογενῶν ἀντιδράσεων

θεωρήσωμεν δύο μόρια A καί B τά ὁποῖα ἀντιδροῦν ὁμοιογενῶς εἰς ἀέριον φάσιν μέ ταχύτητα  $u_{om}$ . Ἐστω ἤδη ὅτι τά δύο μόρια A καί B, ὑπό τήν αὐτήν πίεσιν ὡς ἡ ὁμοιογενῆς ἀντίδρασις, ἀντιδροῦν ἑτερογενῶς κατά τό σχῆμα:



Τό σχῆμα τοῦτο ἀποτελεῖ τόν μηχανισμόν Langmuir-Hinshelwood. Ἐκ τῆς θεωρίας τῆς μεταβατικῆς καταστάσεως τῶν ἀντιδράσεων θά έχωμεν:

$$u_{om} = C_A C_B \frac{kT}{h} \frac{F_*}{F_A F_B} \exp \left[ -\frac{E_{om}}{RT} \right] \quad (8.67)$$

ὅπου  $C_A, C_B$  αἱ ἀντίστοιχοι συγκεντρώσεις εἰς ἀέριον φάσιν καί  $F, F_*$  αἱ ἀντίστοιχοι συναρτήσεις καταμερισμοῦ τῶν μορίων A, B καί τοῦ ἐνεργοῦ συμπλόκου.

Διά τήν ἑτερογενῆ ἀντίδρασιν, βάσει τοῦ δοθέντος σχήματος, θά έχωμεν:

$$u_{ετ} = C_A C_B C_{S_2} \frac{kT}{h} \frac{1}{F_A F_B} \exp \left[ -\frac{E_{ετ}}{RT} \right] \quad (8.68)$$

όπου  $C_{S_2}$  ή συγκέντρωση των μή κατειλημμένων θέσεων. Η συνάρτηση καταμερισμού, δι' άκίνητον ένεργόν σύμπλοκον και διά τά κέντρα αντίδρασης, είναι μονάς. Άρα έκ τών δύο τούτων έξισώσεων έχομεν:

$$\frac{u_{ET}}{u_{OM}} = \frac{C_{S_2}}{F_*} \exp \left[ \frac{(\Delta E_0)}{RT} \right] \quad (8.69)$$

όπου  $(\Delta E_0)$  αναφέρεται εις τήν ποσότητα κατά τήν όποιαν ή ένεργεια ένεργοποίησεως τής όμοιογενοϋς αντίδρασεως υπερβαίνει τήν αντίστοιχον τής έτερογενοϋς τοιαύτης, ήτοι  $(\Delta E_0) = E_{OM} - E_{ET}$ . Διά λείαν έπιφάνειαν, εις πολλά στερεά,  $C_{S_2}$  είναι τής τάξεως  $10^{15}$  κατά  $cm^2$ . Η τιμή τής  $F_*$  κατά  $cm^3$  αερίου είναι συνήθως περίπου  $10^{27}$  και άρα:

$$\frac{u_{ET}}{u_{OM}} \approx 10^{-12} \exp \left[ \frac{(\Delta E_0)}{RT} \right] \quad (8.70)$$

Η ταχύτης τής έτερογενοϋς αντίδρασεως αναφέρεται εις έμβαδόν  $1 cm^2$  τής έπιφανείας και εις όγκον  $1 cm^3$  τής αερίου φάσεως, ή δέ ταχύτης τής όμοιογενοϋς αντίδρασεως εις  $1 cm^3$  τών αντιδρώντων αερίων. Η ταχύτης τής έτερογενοϋς αντίδρασεως καθίσταται πλέον σημαντική εάν α)  $E_{ET} < E_{OM}$  και β) αύξηθη τό έμβαδόν τής έπιφανείας. Άλλά μεγαλυτέραν σημασίαν έχει ή διαφορά εις τήν ένεργειαν ένεργοποίησεως τούτων ή ή αύξησις τής έπιφανείας. Διά νά είναι αι δύο ταχύτητες ίσαι, εις συνήθη θερμοκρασίαν, πρέπει ή ένεργεια ένεργοποίησεως, διά τήν έτερογενή αντίδρασιν, νά είναι μικροτέρα κατά 17-18 kcal/mole εκείνης τής όμοιογενοϋς αντίδρασεως.

Η παρουσία έτερογενοϋς αντίδρασεως ή όποια συνοδεύει μίαν όμοιογενή αντίδρασιν δύναται νά ανιχνευθη 1) έκ τοϋ μικροϋ θερμικοϋ συντελεστοϋ αύτης, καθ' όσον ή ένεργεια ένεργοποίησεως είναι μικρά και ή πλέον βραδεΐα διεργασία είναι ή διάχυσις τών προϊόντων έκ τών τοιχωμάτων τοϋ δοχείου. Αύξησις κατά  $10^0 C$ , εις θερμοκρασίαν δωματίου, αύξάνει τήν ταχύτητα διαχύσεως μόνον κατά 3%, 2) διά τής μεγάλης αύξήσεως τής έπιφανείας, ώς π.χ. κατά τήν προσθήκην κόνεως ύαλου έντός τοϋ ύαλίνου δοχείου τής αντίδρασεως, ή 3) διά με-



ταβολής της φύσεως των τοιχωμάτων του δοχείου κλπ.

### 8.16. Επίδρασις της ακτινοβολίας επί της καταλυτικής δρα- στικότητας της επιφανείας

Τό ηύξημένον ένδιαφέρον της επίδράσεως της ακτινοβολίας επί μεταλλικών επιφανειών, ήμιαγωγών, μονωτών κλπ. όφείλεται είς τήν δυνατότητα συσχετίσεως της χημικής δραστικότητος καί άτελειών του κρυσταλλικού πλέγματος. Η ακτινοβολησις δύναται νά περιλαμβάνη α,β σωμάτια, γ άκτίνας, ήλεκτρόνια μεγάλης ένεργείας, άκτίνας Χ, πρωτόνια, δευτερόνια, θερμικά ή ταχεία νετρόνια κλπ.

Κατά τήν μελέτην της επίδράσεως της ακτινοβολίας, πρέπει νά λάβωμεν ύπ' όψιν δύο περιπτώσεις. Πρώτον, τήν επίδρασιν της ακτινοβολίας επί του καταλύτου, άπουσία των αντιδρώντων, καί δεύτερον τήν επίδρασιν της ακτινοβολίας παρουσία του καταλύτου καί των αντιδρώντων. Είς τήν πρώτην περίπτωση, ή ακτινοβολία ένεργοποιεί τον καταλύτην διά των έπιφερομένων μεταβολών (τροποποιήσις της ήλεκτρονιακής άπεικόνισεως κλπ.) επί του πλέγματος. Όταν όμως ακτινοβολούνται ταυτοχρόνως ο καταλύτης καί τά αντιδρώντα, έχομεν μεταβολάς είς τήν σύνταξιν καί ήλεκτρονιακήν άπεικόνισιν μεταβατικού κυρίως χαρακτήρος. Είς τήν περίπτωση αούτήν έχομεν α) είτε δημιουργίαν νέων ένεργών κέντρων επί του καταλύτου, β) είτε ένεργοποίησιν της αντιδράσεως, καθ' έαυτήν, διά της ήλεκτρονιακής διεγέρσεως κλπ. των αντιδρώντων άερίων, ή της δημιουργίας των καλουμένων "θερμών άτόμων".

Ευρέθη π.χ. ότι ή ταχύτης μιᾶς αντιδράσεως άνταλλαγής επί στερεού καταλύτου όξειδίου του πυριτίου, ή όποία είναι λίαν μικρά είς συνήθη θερμοκρασίαν, αύξάνει λίαν σημαντικώς εάν προηγουμένως ο στερεός καταλύτης ακτινοβοληθῆ διά νετρονίων ή γ-άκτινοβολίας. Είς έτέρας, όμως, περιπτώσεις ευρέθη μείωσις της δραστικότητος του καταλύτου, λόγω ακτινοβολήσεως, καί τουτο άποδίδεται είς τήν καταστροφήν των ένεργών κέντρων.

Έκ των πειραμάτων του Schwab επί της μετατροπής του π-H<sub>2</sub> είς ο-H<sub>2</sub> καί ο-D<sub>2</sub> είς π-D<sub>2</sub> επί της στερεάς επιφανείας έξ

$Al_2O_3$ , διεπιστώθη ότι προηγουμένη νετρονική ακτινοβολήσις τῆς στερεᾶς ἐπιφανείας ἐλαττώνει τὴν καταλυτικὴν δραστηριότητα. Τὰ ἐνεργὰ κέντρα ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ καταλύτου τούτου ἦσαν ἐκεῖνα εἰς τὰ ὁποῖα εἶχε προσροφηθῆ τό  $H_2$ . Ἡ αὐξησης, ἐξ ἄλλου, τῆς ταχύτητος μετατροπῆς με ἐλάττωσιν τῆς θερμοκρασίας, ἐπὶ μὴ ἀκτινοβοληθείσης ἐπιφανείας, ἀποδίδεται εἰς ἐνδόθερμον χημικὴν προσρόφησιν.