

Προσρόφηση – Ετερογενή Συστήματα

Άσκηση 12

α) Τι ονομάζουμε φυσική και τι χημική προσρόφηση; Σε τι διαφέρουν όσον αφορά την ποσότητα ή τον τρόπο επικάλυψης της στερεάς επιφάνειας από το προσροφούμενο συστατικό;

β) Να αναφέρετε τα κατά Hougen και Watson στάδια της ρόφησης, αντίδρασης και εκρόφησης των μορίων ενός αερίου σε επαφή με τους πορώδεις κόκκους ενός στερεού καταλύτη. Ποια από αυτά είναι καθαρά φυσικά φαινόμενα και ποια από αυτά είναι χημικά φαινόμενα;

γ) Για μια αντίδραση ενός αερίου A προς το προϊόν Π καταλυόμενη από έναν καταλύτη K, μας πληροφορούν ότι η προσρόφηση των μορίων A στην επιφάνεια των πόρων του K είναι το καθοριστικό στάδιο της συνολικής διεργασίας. Τι καταλαβαίνουμε από αυτό για τη σχέση της

ταχύτητας της προσρόφησης με την ταχύτητα της χημικής αντίδρασης $A \xrightarrow{K} \Pi$; Τι περιμένουμε ότι θα ισχύει για την επικάλυψη της επιφάνειας των πόρων του K από μόρια Π; θα είναι πολύ μικρότερη, περίπου ίση με αυτή από τα μόρια A, ή πολύ μεγάλη;

Άσκηση 13

Ένα διατομικό αέριο, A_2 , με μερική πίεση P_A και ένα μονοατομικό αέριο B, με μερική πίεση P_B , αντιδρούν προσροφώμενα στην επιφάνεια ενός στερεού Σ. Το A_2 υφίσταται διάσπαση σε δύο άτομα A που προσροφώνται σε δύο διαφορετικά, αν και παραπλήσια, σημεία της επιφάνειας Σ. Να εξαχθεί η ισόθερμος Langmuir για κάθε αέριο.

Υπόδειξη: η λογική είναι να συνδυάσουμε τους τρόπους ανάλυσης που παρουσιάζονται στα προβλήματα 4-1 και 4-3 του βιβλίου.

Άσκηση 14

Γράψτε τις εκφράσεις για τις ισοθέρμους Langmuir και Brunauer-Emmett-Teller εξηγώντας λεπτομερώς τη σημασία κάθε μεταβλητής. Δείξτε πώς και σε ποια περίπτωση μπορούμε να εξαγάγουμε την ισόθερμη Langmuir από τη Brunauer-Emmett-Teller. Αν μας ζητήσουμε να μελετήσουμε μια διεργασία όπου, μεταξύ άλλων, παρατηρείται χημική προσρόφηση αερίου αντιδρώντος πάνω στην επιφάνεια στερεού, ποια από τις δύο ισόθερμες θα χρησιμοποιήσουμε;

Άσκηση 15

α) Να αναφέρετε ποιοι παράγοντες καθιστούν σημαντική την κατάλυση όσον αφορά τη βιομηχανική της εφαρμογή.

β) Τι θα συμβεί στη θέση ισορροπίας (δηλ. σύσταση μίγματος σε άπειρο χρόνο) μιας αμφίδρομης αντίδρασης όταν αυτή καταλύεται;

Άσκηση 15

Για μία ετερογενή καταλυτική αντίδραση σε αέρια φάση, $A \rightarrow B$, δίνονται τα παρακάτω στοιχεία όσον αφορά τη σχέση του ρυθμού με τις μερικές πιέσεις των A και B:

	P_A (at)	P_B (at)	$r \times 10^3$
1	1	0	5.1
2	0.9	0.1	5.4
3	0.8	0.2	5.55
4	0.7	0.3	5.85
5	0.6	0.4	6
6	0.5	0.5	6.15
7	0.4	0.6	6.3
8	0.3	0.7	6.45

Για το συσχετισμό των παραπάνω δεδομένων έχει προταθεί το εξής μοντέλο:

$$r = \frac{k_1 P_A}{(1 + K_A P_A + K_B P_B)^2}$$

όπου οι σταθερές k_1 , K_A , και K_B πρέπει να προσδιοριστούν από τα δεδομένα. Προτείνετε έναν τρόπο μετατροπής σε γραμμικό μοντέλο της μορφής $y = ax + b$ και υπολογίστε βάσει αυτού τις παραμέτρους (π.χ. κατασκευάζοντας διάγραμμα των x και y). Χρησιμοποιήστε το για να προσδιορίσετε τις ζητούμενες σταθερές.

Υπόδειξη: Αν γράψουμε την παραπάνω σχέση ως $\frac{(1 + K_A P_A + K_B P_B)^2}{k_1} = \frac{P_A}{r}$ και μετά πάρουμε

τη ρίζα των δύο μελών της εξίσωσης έχουμε $\frac{1}{\sqrt{k_1}} + \frac{K_A}{\sqrt{k_1}} P_A + \frac{K_B}{\sqrt{k_1}} \frac{P_B}{k_1} = \sqrt{\frac{P_A}{r}}$. Μετά,

παρατηρούμε ότι $P_A + P_B = 1$, οπότε με λίγες πράξεις παίρνουμε μια γραμμική εξίσωση με $\sqrt{P_A/r}$ να είναι η εξαρτημένη μεταβλητή (y) και P_A η ανεξάρτητη (x). Κάνοντας διάγραμμα στο χαρτί ή γραμμική παρεμβολή μπορούμε να βρούμε την κλίση a και την αποτέμνουσα b που όμως είναι συναρτήσεις των k_1 , K_A , και K_B . Έτσι, μπορούμε να βρούμε τις K_A , και K_B συναρτήσει της $1/\sqrt{k_1}$. Αν τις αντικαταστήσουμε στη γραμμική έκφραση που βρήκαμε πιο πάνω, μπορούμε να λύσουμε ως προς $1/\sqrt{k_1}$ για κάθε σειρά δεδομένων του πίνακα και να πάρουμε τη μέση τιμή.

Άσκηση 16

Σε μία ετερογενή καταλυτική αντίδραση με μη πορώδη καταλύτη, η ταχύτητα της μη επιφανειακής αντίδρασης είναι πρώτης τάξης. Η συγκέντρωση του αντιδρώντος στην αέρια φάση είναι C_0 ενώ στην επιφάνεια του καταλύτη είναι C_s .

α) Θεωρώντας γνωστό το συντελεστή μεταφοράς μάζας από την αέρια φάση προς την επιφάνεια, την ειδική επιφάνεια του καταλύτη, καθώς και τη σταθερά του ρυθμού αντίδρασης, να εξάγετε μία έκφραση που συνδέει τις συγκεντρώσεις στην επιφάνεια και στην αέρια φάση.

β) Μπορείτε από αυτή να εξάγετε μία έκφραση κατάλληλη για προσαρμογή σε κατάλληλες ισόθερμες;

Υπόδειξη: α) ακολουθείτε τα βήματα που περιγράφονται στην ενότητα 7.2.1 του βιβλίου. β) Η επιφανειακή συγκέντρωση για πλήρη επικάλυψη, $\theta = 1$, θα είναι ανάλογη προς την ειδική επιφάνεια (δηλ. θα συνδέεται με αυτή αν την πολλαπλασιάσουμε με κάποια κατάλληλη σταθερά). Τότε, ο λόγος της επιφανειακής συγκέντρωσης προς την ειδική επιφάνεια θα είναι ανάλογος του ποσοστού επικάλυψης θ . Παράλληλα, η συγκέντρωση στην αέρια φάση θα είναι ανάλογη της μερικής πίεσης του αντιδρώντος αερίου (νόμος του Dalton).

Άσκηση 17

Πειραματικά αποτελέσματα ισορροπίας προσροφημένου κανονικού εξανίου σε gel πυριτίας στους 70°C συνοψίζονται στα εξής:

	Μερική πίεση n-C6 (at)	Προσροφημένο n-C6 ($\times 10^5$ mol/g gel πυριτίας)
1	0.0020	10.5
2	0.0040	16.0
3	0.0080	27.2
4	0.0113	34.6
5	0.0156	43.0
6	0.0206	47.3

Ελέγξτε κατά πόσον η ισόθερμη Langmuir είναι σύμφωνη με τα παραπάνω πειραματικά

αποτελέσματα.

Υπόδειξη: Αν συμβαίνει σχηματισμός μονομοριακού στρώματος, το ποσόν του προσροφημένου εξανίου είναι ανάλογο με το ποσοστό επικάλυψης.

Άσκηση 18

Θέλουμε να ελέγξουμε πειραματικά δεδομένα προσρόφησης για να δούμε αν ταιριάζουν με την ισόθερμη Langmuir. Μετασχηματίστε την έκφραση αυτής, ώστε να αποτελεί γραμμική εξίσωση. Να κάνετε το ίδιο για προσρόφηση διυστάμενου διατομικού αερίου (βλ. πρόβλημα 4.1 του βιβλίου) και προσρόφηση δύο αερίων στην ίδια επιφάνεια (βλ. πρόβλημα 4.3). Στην τελευταία περίπτωση, θεωρείστε ότι το άθροισμα των μερικών πιέσεων των αερίων είναι ίσο με τη συνολική πίεση που είναι γνωστή.

Υπόδειξη: για την περίπτωση της ισόθερμης Langmuir, αντιστρέψτε και μετά, πολλαπλασιάστε επί KP . Η μία μεταβλητή μπορεί να είναι το ποσοστό επικάλυψης θ (που θα είναι ανάλογο με το καταγεγραμμένο ποσό προσρόφησης) και η άλλη, η πίεση P διαιρεμένη διά θ . Ανάλογα εργαζόμαστε και για τις άλλες περιπτώσεις.

Άσκηση 19

Γράψτε την έκφραση για το ρυθμό ετερογενούς διεργασίας που περιλαμβάνει προσρόφηση δύο αερίων A και B με το μηχανισμό Rideal-Eley που εν συνεχεία αντιδρούν μη αντιστρεπτά προς τα C και D. Για σταθερή μερική πίεση του ενός αερίου, βρείτε την οριακή τιμή του ρυθμού όταν η μερική πίεση του άλλου παίρνει πολύ μεγάλες τιμές.

Άσκηση 20

Γράψτε την έκφραση για το ρυθμό ετερογενούς διεργασίας που περιλαμβάνει προσρόφηση δύο αερίων A και B με το μηχανισμό Langmuir-Hinshelwood που εν συνεχεία αντιδρούν μη αντιστρεπτά προς τα C και D. Υποθέτοντας ότι και τα δύο αέρια προσροφώνται πολύ ισχυρά, δείξτε ότι για σταθερή μερική πίεση του ενός αερίου και μεταβαλλόμενη την πίεση του άλλου, ο ρυθμός διέρχεται από ένα μέγιστο. Βρείτε ποια συνθήκη πρέπει να ισχύει για να έχουμε μέγιστο και ποια είναι η τιμή του ρυθμού τότε.

Υπόδειξη: ισχυρή προσρόφηση κάθε αερίου i σημαίνει $K_i P_i \gg 1$, άρα μπορεί να παραλειφθεί η μονάδα στον παρονομαστή. Παραγωγίζουμε ως προς τη μία μερική πίεση, μηδενίζουμε και λύνουμε ως προς αυτή. Αντικαθιστούμε στην εξίσωση του ρυθμού για να βρούμε τη μέγιστη τιμή του.