

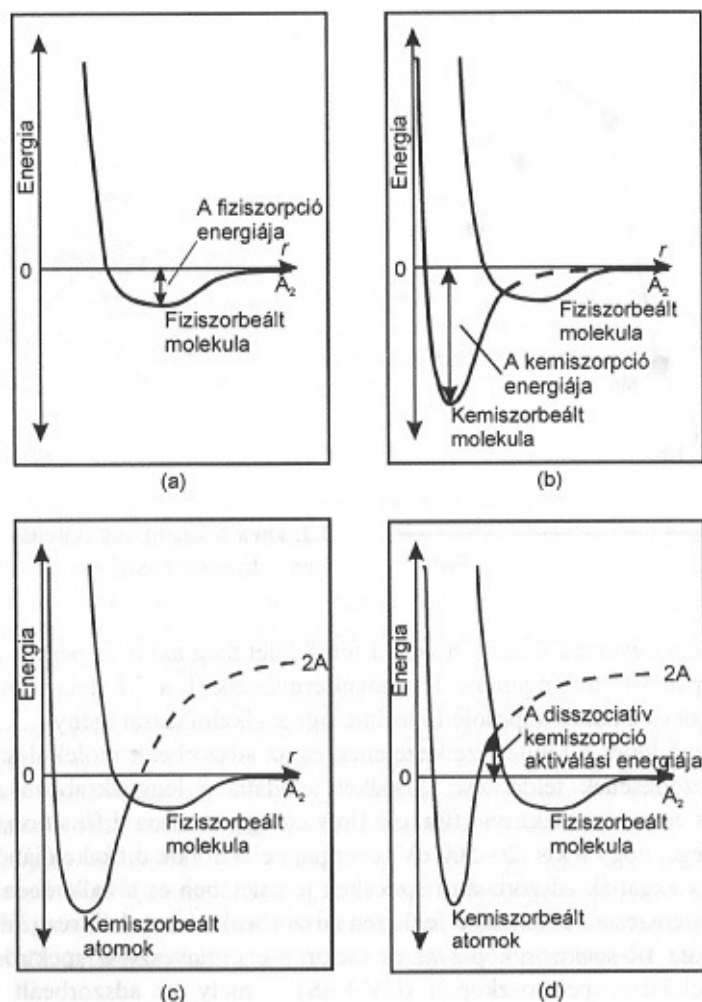
ÖSSZETETT REAKCIÓK MECHANIZMUSA IV.

Felületi reakciók kinetikája

- heterogén reakciók határfelületeken játszódnak le
- sok reakciót katalizálnak szilárd anyagok, ezek határfelületén zajlik a reakció
- ipari jelentősége óriási

A felületen adszorbeált részecskék energetikája, szerkezete

ÁBRA: Pilling-Seakins 7.1.



7.1. ábra (a) Fiziszorpció. (b) Nemaktivált kemiszorpció. Lehet aktiválási gát a fiziszorbeált és kemiszorbeált állapotok között. (c) Nemaktivált disszociatív kemiszorpció: az A-A kötés felbontásához szükséges energiát a fiziszorpció energiája szolgáltatja. (d) Aktivált disszociatív kemiszorpció.

Felületen lejátszódó reakciók lépései:

- reaktánsok diffúziója a felülethez
- adszorpció
- kémiai reakció
- deszorpció
- termékek távozása a felületről

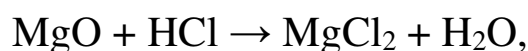
esetleges további lépések:

- nukleáció
- kristálynövekedés
- hőelvonás

Két esetet vizsgálunk meg részletesebben.

1. Oldatokban általában a diffúzió a sebesség-meghatározó lépés.

Példa:



mely oldatfázisban a MgO felületén játszódik le. Fick I. törvényét felírva:

$$\frac{dc}{dt} = -DA \frac{dc}{dx}.$$

Az egyenletet egyszerűsítjük, annak feltételezésével, hogy létezik egy δ vastagságú oldatréteg a szilárd fázis felületén melyben a HCl koncentrációja a tömbfázisbeli [HCl] koncentrációról nullára csökken éppen a felületnél.

Ezért

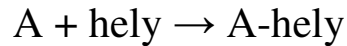
$$\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = -DA \frac{[\text{HCl}]}{\delta} = -\frac{DA}{\delta} [\text{HCl}],$$

vagyis elsőrendű kinetikát észlelünk.

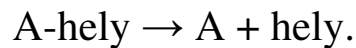
A reakciósebesség hőmérsékletfüggését a diffúziós együttható hőmérsékletfüggése szabja meg, mely szintén Arrhenius-típusú összefüggést szolgáltat.

2. Gázok esetén a felületi reakció a sebesség-meghatározó lépés. Gázokban a diffúzió ugyanis sokkal gyorsabb mint folyadékokban.

Azonban először vizsgáljuk meg az adszorpciós-deszorpciós sebességeket. Az adszorpció egyenlete:



A deszorpció egyenlete:



A sebességeket a felületi borítottsággal (θ) írjuk fel.

Felületi borítottság = elfoglalt adszorpciós helyek száma/összes adszorpciós helyek száma (N)

Az adszorpció sebessége:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_1 p N (1 - \theta)$$

A deszorpció sebessége:

$$-\frac{d\theta}{dt} = k_2 N \theta.$$

Egyensúlyban a két sebesség azonos, aminek alapján a felületi borítottságot kiszámítva a Langmuir-izotermához jutunk.

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp},$$

vagy

$$Kp = \frac{\theta}{1 - \theta},$$

ahol K az adszorpció és a deszorpció sebességi állandóinak aránya.

Ha tehát a felületi kémiai reakció a leglátottabb folyamat, akkor a reakciósebesség a felületi borítottságtól függ. Unimolekulás reakciónál:

$$\frac{1}{A} \frac{dn}{dt} = k\theta$$

Beírva θ -t a Langmuir izotermából (mind a számlálót, mind a nevezőt osztjuk K -val):

$$\frac{1}{A} \frac{dn}{dt} = k \frac{p}{K^{-1} + p}.$$

Ha $K^{-1} \ll p$ akkor

$$\frac{1}{A} \frac{dn}{dt} = k,$$

azaz, a reakció sebessége nem függ a felületi telítettségtől, a reakció nulladrendű lesz. Példa: foszfin bomlása izzó wolframszálon.

A másik határesetben ($K^{-1} \gg p$) a felületi borítottság egyenesen arányos a nyomással, s így

$$\frac{1}{A} \frac{dn}{dt} = kKp,$$

azaz a folyamat elsőrendű lesz.

A két eset között a Freundlich-izoterma használatos:

$$\theta = K\sqrt{p},$$

s ebből

$$\frac{1}{A} \frac{dn}{dt} = kK\sqrt{p}.$$

Bimolekulás felületi reakcióknál a reakció sebességi egyenlete:

$$\frac{1}{A} \frac{dn}{dt} = k\theta_A\theta_B,$$

s a felületi borítottság nyomásfüggését mindkét reaktánsra külön-külön meg kell vizsgálni.