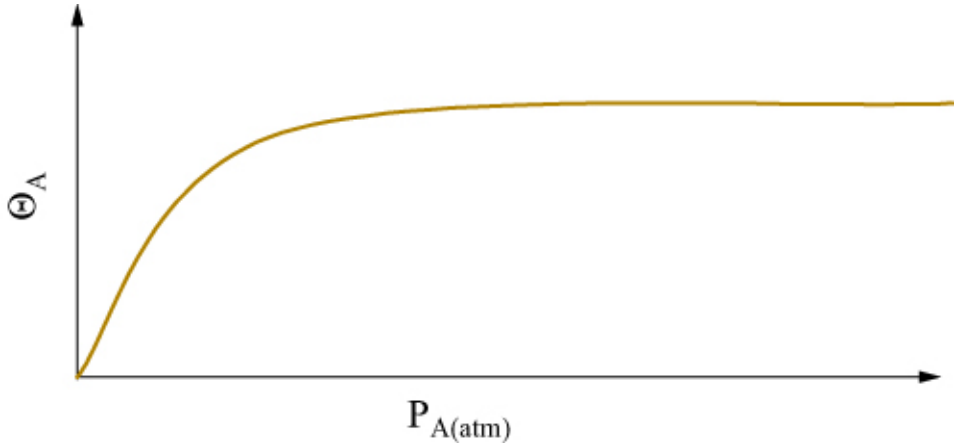
Ποσοτική περιγραφή της Προσρόφησης

$$\Theta_A = \frac{C_s^A}{C_{s,\mu}} = \frac{C_\pi^A}{C_{\pi,\mu}}$$

$$\Theta_A = f(P_A)$$



$$A + S \rightleftharpoons [A\text{-}S]_x$$

$$r_A^a = k_A^a P_A (1 - \Theta_A)$$

$$r_A^d = k_A^d \Theta_A$$

$\Theta_A = \dfrac{K_A P_A}{1 + K_A P_A}$, K_A: σταθερά προσρόφησης

Σε κατάσταση προσροφητικής ισορροπίας θα έχουμε: $r_A^a = r_A^d$

$$k_A^a P_A (1 - \Theta_A) = k_A^d \Theta_A \longrightarrow \frac{k_A^a}{k_A^d} = \frac{\Theta_A}{P_A(1 - \Theta_A)} \xrightarrow{\frac{k_A^a}{k_A^d} = K_A} \Theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A}$$

Στη περίπτωση δυο ουσιών A & B που προσροφούνται σε διαφορετικές θέσεις του ίδιου υλικού αποδεικνύεται εύκολα ότι θα ισχύουν οι σχέσεις:

$$\Theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A} \qquad \Theta_B = \frac{K_B P_B}{1 + K_B P_B}$$

Ποσοτική περιγραφή της Προσρόφησης

Υποθέστε ότι οι ουσίες A, B & C ανταγωνίζονται για τις ίδιες θέσεις προσρόφησης. Ας αποδείξουμε ότι για όλες ισχύει η σχέση:

$$\Theta_i = \frac{K_i \cdot P_i}{1 + \Sigma K_i \cdot P_i}$$

Προφανώς με βάση τον ορισμό του κλάσματος των θέσεων του προσροφητή που καλύπτονται από τις ουσίες A, B & C ισχύει η σχέση: $\sum \Theta = \Theta_A + \Theta_B + \Theta_C$

Στην κατάσταση προσροφητικής ισορροπίας ισχύει:

$$k_A^a P_A (1 - \Sigma\Theta) = k_A^d \Theta_A \longrightarrow \left.\begin{aligned} \Theta_A &= K_A (1 - \Sigma\Theta) P_A \\ \Theta_B &= K_B (1 - \Sigma\Theta) P_B \\ \Theta_C &= K_C (1 - \Sigma\Theta) P_C \end{aligned}\right\} \Sigma\Theta = (K_A\, P_A + K_B\, P_B + K_C\, P_C)(1 - \Sigma\Theta)$$

$$\frac{\Sigma\Theta}{1 - \Sigma\Theta} = (K_A\, P_A + K_B\, P_B + K_C\, P_C)$$

Προσθέτουμε μια μονάδα και στα δυο μέλη, οπότε

$$1 + \frac{\Sigma\Theta}{1 - \Sigma\Theta} = 1 + K_A\, P_A + K_B\, P_B + K_C\, P_C$$

Ποσοτική περιγραφή της Προσρόφησης

$$\Theta_i = \frac{K_i \cdot P_i}{1 + \Sigma K_i \cdot P_i}$$

$$1 + \frac{\Sigma\Theta}{1 - \Sigma\Theta} = 1 + K_A\, P_A + K_B\, P_B + K_C\, P_C$$

$$\frac{1 - \Sigma\Theta + \Sigma\Theta}{1 - \Sigma\Theta} = 1 + K_A\, P_A + K_B\, P_B + K_C\, P_C$$

$$\frac{1}{1 - \Sigma\Theta} = 1 + K_A\, P_A + K_B\, P_B + K_C\, P_C$$

$$(1 - \Sigma\Theta) = \frac{1}{1 + K_A\, P_A + K_B\, P_B + K_C\, P_C}$$

$$\Theta_A = K_A(1 - \Sigma\Theta)P_A$$

$$\longrightarrow \Theta_A = \frac{K_A\, P_A}{1 + K_A\, P_A + K_B\, P_B + K_C\, P_C}$$

$$\Theta_B = \frac{K_B\, P_B}{1 + K_A\, P_A + K_B\, P_B + K_C\, P_C}$$

$$\Theta_C = \frac{K_C\, P_C}{1 + K_A\, P_A + K_B\, P_B + K_C\, P_C}$$

Επιφανειακή Κινητική

Διμοριακές μη αντιστρεπτές αντιδράσεις: $\boldsymbol{A + B \xrightarrow{k_1} C}$

Μηχανισμός ***Langmuir-Hinshelwood*** (L-H): οι ουσίες A & B προσροφώνται στην επιφάνεια του καταλύτη στο ίδιο είδος θέσεων.

Μηχανισμός ***Rideal-Eley*** (R-E): μόνο μια από τις ουσίες A & B προσροφάται στην επιφάνεια του καταλύτη και η άλλη αντιδρά με αυτή.

Ας υποθέσουμε ότι η αντίδραση ακολουθεί L-H μηχανισμό.

$$-r_A = k_1 \Theta_A \Theta_B \quad \longrightarrow -r_A = k_1 \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C} \frac{K_B P_B}{1 + K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C}$$

$$\longrightarrow -r_A = k_1 \frac{K_A P_A K_B P_B}{(1 + K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C)^2} \qquad \longrightarrow -r_A = k' \frac{P_A P_B}{(1 + K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C)^2}$$

Επιφανειακή Κινητική

Διμοριακές μη αντιστρεπτές αντιδράσεις: $\boldsymbol{A + B \xrightarrow{k_1} C}$

Ας υποθέσουμε ότι η αντίδραση ακολουθεί R-E μηχανισμό.

$$-r_A = k_1 \Theta_A \mathrm{P}_B \longrightarrow -r_A = k_1 \frac{K_A P_A P_B}{1 + K_A P_A + K_C P_C} \quad \longrightarrow -r_A = k' \frac{P_A P_B}{1 + K_A P_A + K_C P_C}$$