

Χημικές αντιδράσεις καταλυμένες από στερεούς καταλύτες

Σε πολλές χημικές αντιδράσεις, οι ταχύτητές τους επηρεάζονται από κάποια συστατικά τα οποία δεν είναι ούτε αντιδρώντα ούτε προϊόντα. Αυτά τα υλικά ονομάζονται **καταλύτες** και *μπορούν να επιταχύνουν μία αντίδραση έως ένα εκατομμύριο φορές ή και περισσότερο, ή μπορεί και να την επιβραδύνουν (αρνητικός καταλύτης).*

Υπάρχουν δύο μεγάλες κατηγορίες καταλυτών: εκείνοι που δρουν σε βιολογικά συστήματα σε θερμοκρασία κοντά σε αυτή του περιβάλλοντος, και οι καταλύτες οι οποίοι παρασκευάζονται από τον άνθρωπο και δρουν σε υψηλές θερμοκρασίες.

Οι **βιοχημικοί καταλύτες ονομάζονται ένζυμα**, ευρίσκονται παντού στο βιοχημικό κόσμο και στους ζώντες οργανισμούς και δίχως τη δράση τους ασφαλώς δεν θα μπορούσε να υπάρξει ζωή. Επιπροσθέτως, εκατοντάδες διαφορετικών ενζύμων και άλλων καταλυτών δρουν συνεχώς στο σώμα μας και μας κρατούν στη ζωή.

Χημικές αντιδράσεις καταλυμένες από στερεούς καταλύτες

Οι καταλύτες που παρασκευάζονται από τον άνθρωπο είναι κυρίως στερεά και στοχεύουν στο να προξενήσουν την αποικοδόμηση ή τη σύνθεση διαφόρων υλικών. Οι αντίστοιχες αντιδράσεις παίζουν σπουδαίο ρόλο σε πολλές βιομηχανικές διεργασίες, όπως στην παραγωγή της μεθανόλης, του θειικού οξέος, της αμμωνίας καθώς και διαφόρων πετροχημικών, πολυμερών, χρωμάτων και πλαστικών.

Παρόλο που ένας καταλύτης μπορεί εύκολα να επιταχύνει κατά χίλιες ή ένα εκατομμύριο φορές την ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης, εν τούτοις, όταν λαμβάνει χώρα ένας μεγάλος αριθμός αντιδράσεων, το πιο σπουδαίο χαρακτηριστικό του καταλύτη είναι η **εκλεκτικότητά του**.

Γενικές παρατηρήσεις

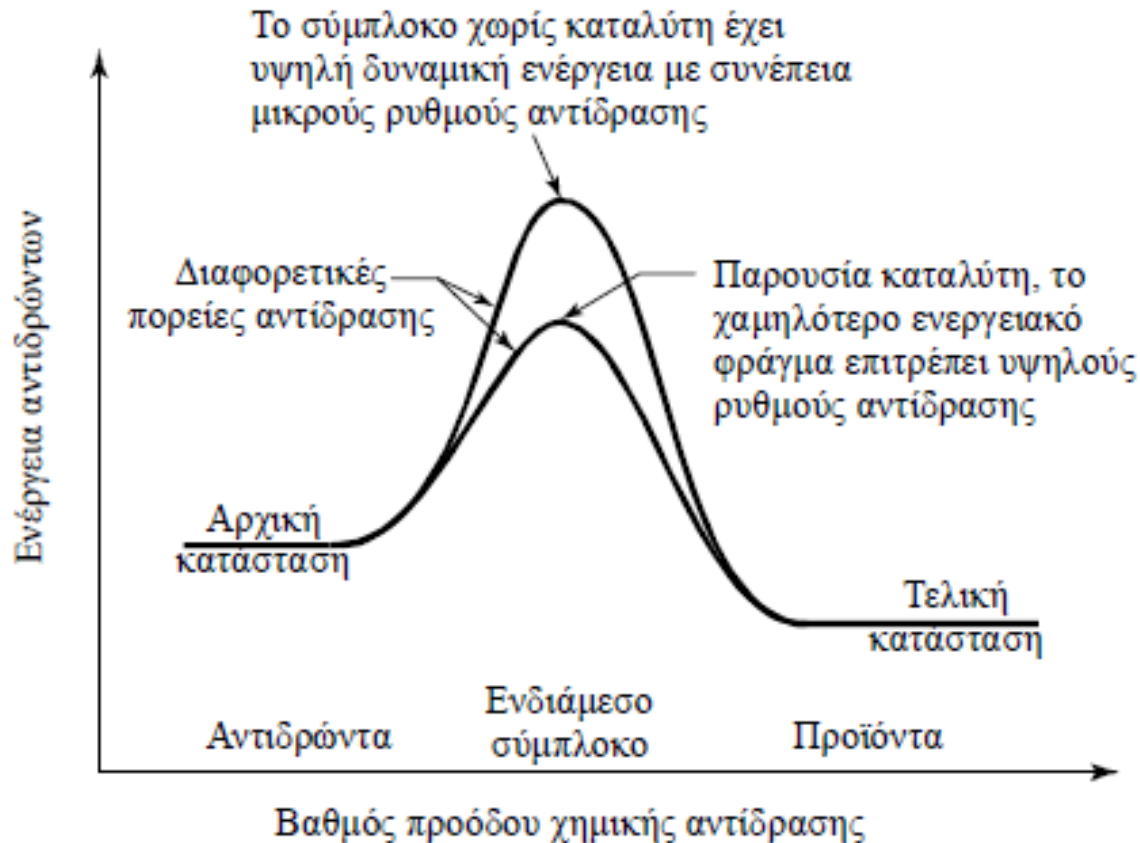
Η τρόπος επιλογής ενός καταλύτη για την προώθηση μίας χημικής αντίδρασης δεν έχει κατανοηθεί πλήρως. Γι' αυτό, στην πράξη μπορεί να χρειάζεται εκτεταμένος αριθμός δοκιμών για την ανάπτυξη ενός ικανοποιητικού καταλύτη.

- Η αναπαραγωγή της χημικής σύστασης ενός καλού καταλύτη δεν εγγυάται ότι το παραγόμενο στερεό θα έχει εξίσου καλή καταλυτική δραστικότητα.
- Η φυσική ή η κρυσταλλική δομή του υλικού είναι αυτές που προσδίδουν κατά κάποιο τρόπο την καταλυτική του δραστικότητα.

Για την εξήγηση της δράσης των καταλυτών, θεωρούμε ότι τα αντιδρώντα μόρια κατά κάποιον τρόπο αλλάζουν, ενεργοποιούνται, ή επηρεάζονται για να σχηματίσουν ασταθή ενδιάμεσα, όταν πλησιάσουν κοντά στην καταλυτική επιφάνεια.

Γενικές παρατηρήσεις

Σύμφωνα με τη θεωρία της μεταβατικής κατάστασης, ο καταλύτης μειώνει το φράγμα του ενεργειακού δυναμικού, το οποίο πρέπει να ξεπεράσουν τα αντιδρώντα για να μετασχηματιστούν σε προϊόντα.



Γενικές παρατηρήσεις

Ένας καταλύτης μπορεί να επιταχύνει μια χημική αντίδραση, αλλά ποτέ δεν μπορεί να καθορίσει την ισορροπία ή το τελικό σημείο της. Αυτό ελέγχεται μόνο από τη θερμοδυναμική. **Η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης είναι πάντα η ίδια με ή χωρίς καταλύτη.**

Εφόσον η επιφάνεια του στερεού είναι υπεύθυνη για την καταλυτική δραστηριότητα, είναι επιθυμητή μια μεγάλη, άμεσα προσβάσιμη επιφάνεια σε υλικά που να μπορούμε να χειρισθούμε εύκολα. Πράγματι, μπορούν να ληφθούν με διάφορες μεθόδους δραστικές επιφάνειες μεγέθους γηπέδων ανά κυβικό εκατοστό καταλύτη.

Γενικές παρατηρήσεις



Το εύρος των κινητικών περιοχών

Θεωρούμε ένα πορώδες καταλυτικό σωματίδιο περιβαλλόμενο από ένα αντιδρών Α.

Ο ρυθμός αντίδρασης του Α συνολικά σε όλο το σωματίδιο μπορεί να εξαρτάται από τους ακόλουθους παράγοντες:

- 1. Επιφανειακή κινητική** ή ό,τι γενικά συμβαίνει στην επιφάνεια, εσωτερική ή εξωτερική, του σωματιδίου. Σε αυτή τη διεργασία ίσως εμπλέκεται η προσρόφηση του αντιδρώντος Α στην επιφάνεια ή η εκρόφηση των προϊόντων προς το αέριο ρεύμα.
- 2. Αντίσταση στη διάχυση στους πόρους**, η οποία μπορεί να προξενήσει μείωση της συγκέντρωσης του αντιδρώντος στο εσωτερικό του σωματιδίου.
- 3. Βαθμίδες θερμοκρασίας εντός του σωματιδίου.** Αυτό μπορεί να προέλθει από μεγάλη έκλυση ή απορρόφηση θερμότητας κατά τη διάρκεια της αντίδρασης.

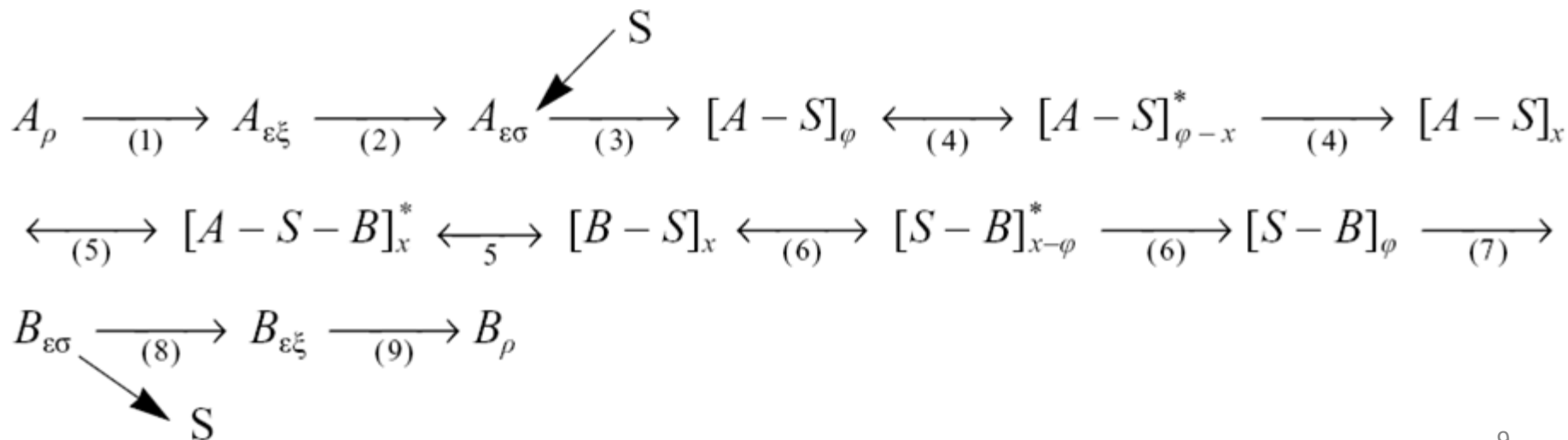
Το εύρος των κινητικών περιοχών

- 4. Διαφορά θερμοκρασίας στο φιλμ μεταξύ της εξωτερικής επιφάνειας του σωματιδίου και του κύριου αέριου ρεύματος.** Παραδείγματος χάριν, τα σωματίδια μπορεί να έχουν ενιαία θερμοκρασία παντού αλλά να είναι θερμότερα από το περιβάλλον αέριο.
- 5. Αντίσταση στη διάχυση και διαφορά συγκέντρωσης κατά μήκος του λεπτού αέριου στρώματος, το οποίο περιβάλλει το σωματίδιο.**

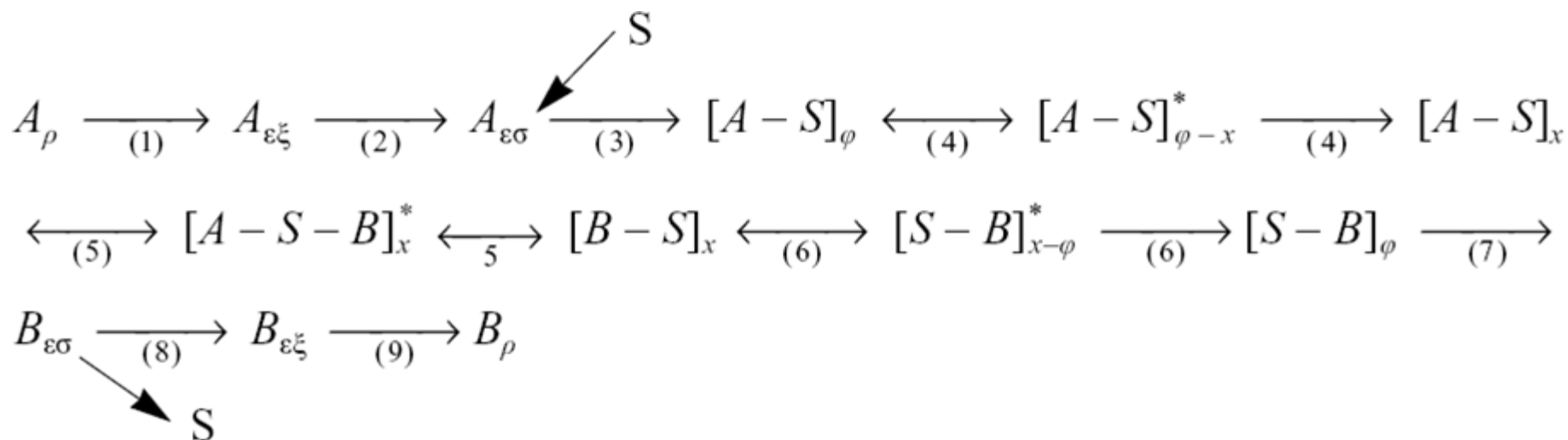
Παράγοντας που επιδρά στο ρυθμό	Πορώδες καταλυτικό σωματίδιο	Καταλυτικά επικαλυμμένες επιφάνειες	Καύση σταγόνων καυσίμου	Κύτταρα και ζώντες οργανισμοί
1 Επιφανειακή αντίδραση	Ναι	Ναι	Όχι	Ναι
2 Διάχυση σε πόρους	Ναι	Όχι	Όχι	Ίσως
3 Ενδοσωματιδιακό ΔT	Μικρή πιθανότητα	Όχι	Όχι	Όχι
4 ΔT στο λεπτό στρώμα	Μερικές φορές	Σπάνια	Πολύ σημαντικό	Όχι
5 Μεταφορά μάζας στο λεπτό στρώμα	Όχι	Ναι	Πολύ σημαντικό	Πιθανόν

Η ΕΞΙΣΩΣΗ ΤΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΓΙΑ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

Λόγω του μεγάλου βιομηχανικού ενδιαφέροντος των καταλυτικών αντιδράσεων έχει καταβληθεί πολύ μεγάλη προσπάθεια για την ανάπτυξη θεωριών, από τις οποίες να είναι δυνατόν να αναπτυχθούν, με λογικό τρόπο κινητικές εξισώσεις. Η πιο χρήσιμη θεωρία για την εξυπηρέτηση αυτού του στόχου προϋποθέτει ότι η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε ένα ενεργό κέντρο στην επιφάνεια του καταλύτη. Έτσι, θεωρείται ότι συμβαίνουν τρία διαδοχικά στάδια στην επιφάνεια και εννέα συνολικά:



Η ΕΙΣΩΣΗ ΤΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΓΙΑ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ



- Τα βήματα 1, 2, 8, και 9 είναι τόσο γρήγορα, ώστε δεν επηρεάζουν το ρυθμό της επιφανειακής διεργασίας.
- Η προσρόφηση είναι επίσης ταχεία, ώστε αποκαθίσταται συνεχώς ισορροπία ανάμεσα στα μόρια των ουσιών Α και Β που βρίσκονται στην αέρια φάση και σ' εκείνα που βρίσκονται στη χημειορροφημένη κατάσταση (*προσροφητική ισορροπία*).
- Η προσρόφηση των ουσιών Α και Β ακολουθεί το πρότυπο Langmuir.

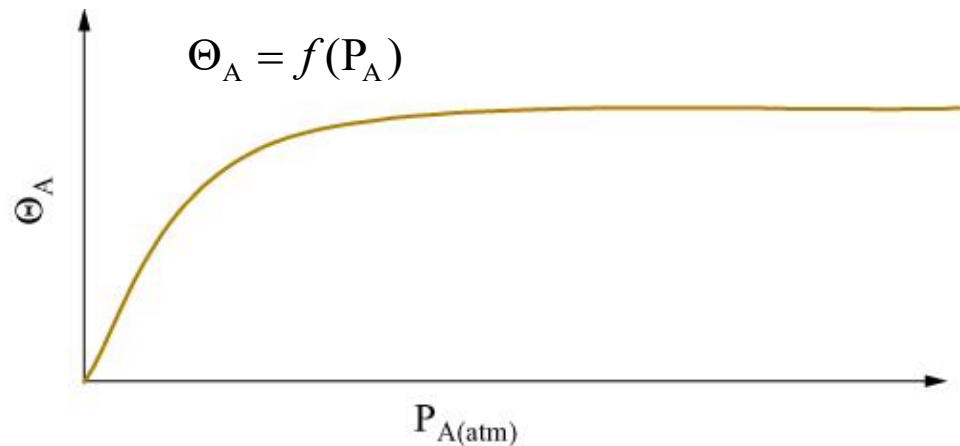
Η ΕΞΙΣΩΣΗ ΤΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΓΙΑ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

Ποσοτική περιγραφή της Προσρόφησης

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

$$\Theta = \Theta_A + \Theta_B + \Theta_\Gamma = \frac{C_s^A}{C_{s,\mu}} + \frac{C_s^B}{C_{s,\mu}} + \frac{C_s^\Gamma}{C_{s,\mu}}$$

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

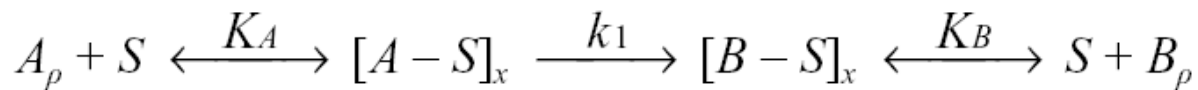
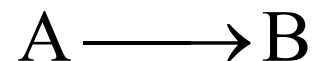


Βασικές υποθέσεις Langmuir

- Τα προσροφημένα μόρια συγκρατούνται σε καθορισμένες προσροφητικές θέσεις.
- Οι θέσεις αυτές είναι ενεργειακά ισοδύναμες.
- Οι αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα προσροφημένα μόρια είναι αμελητέες¹.

Η ΕΞΙΣΩΣΗ ΤΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΓΙΑ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

Κινητική Μονομοριακών Επιφανειακών Αντιδράσεων



$$r = k_1 \cdot C_\pi^A$$

r : ρυθμός
 k_1 : σταθερά ρυθμού

$$r = k_1 \cdot \Theta_A \cdot C_{\pi,\mu} \rightarrow r = k'_1 \cdot \Theta_A \rightarrow r = k'_1 \cdot \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$$