



บทที่ 2

ทฤษฎี

2.1 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับ катаไลซิส (catalysis) (1), (2), (3), (11), (12), (13)

สารบางชนิดมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี เราเรียกสารนี้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) อาจมีผลทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้น เรียกตัวเร่งปฏิกิริยานี้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาในทางบวก (positive catalyst) และในทางกลับกันก็เรียกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาในทางลบ (negative catalyst) บางครั้งอาจเรียกว่าตัวหน่วงปฏิกิริยา (inhibitor) ขณะเกิดปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยามีได้สูญหายหรือกลายเป็นสารอื่นดังนั้นเราอาจให้นิยามของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ว่า คือสารซึ่งเร่งหรือหน่วงอัตราเร็วปฏิกิริยา โดยมีได้ถูกทำให้กลายเป็นสารอื่น ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจเป็นของแข็งหรือของเหลวก็ได้ ในทำนองเดียวกันสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ อาจอยู่ในเฟสเดียวกันกับตัวเร่งปฏิกิริยา หรือต่างเฟสกัน ระบบแรกเรียกว่า ระบบโฮโมจีเนียส (homogeneous system) ระบบหลังเรียกว่า ระบบเฮเทอโรจีเนียส (heterogeneous system) ในที่นี้สนใจศึกษาเกี่ยวกับระบบหลัง สาขาวิชาที่ศึกษาเกี่ยวกับระบบหลังเรียกว่า เฮเทอโรจีเนียส катаไลซิส (heterogeneous catalysis) โดยทั่วไปจะสนใจศึกษาในสภาวะที่สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์อยู่ในสถานะก๊าซ และตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในสถานะของแข็ง และให้ความสนใจในระบบหรือปฏิกิริยาที่มีการใช้พลังงานสูง (3) และมีความสำคัญต่อกระบวนการอุตสาหกรรม เช่น กระบวนการผลิตเมทานอล (methanol synthesis), กรดซัลฟูริก (sulfuric acid synthesis) , แอมโมเนีย (ammonia synthesis) และผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมี (petrochemical products)

สาขาวิชานี้เป็นสาขาวิชาที่ใช้ความรู้จากหลายๆ สาขาวิชาด้วยกัน ได้แก่ อินทรีย์เคมี (organic chemistry), เคมีพื้นผิว (surface chemistry), จลนพลศาสตร์ (chemical kinetics), เทอร์โมไดนามิกส์ (thermodynamics), โพลีติสเตทฟิสิกส์ (solid state physics), เซรามิกส์ (ceramics) และโลหะวิทยา (physical metallurgy) ความเข้าใจในเรื่องของการดูดซับ (adsorption) สารบนพื้นผิวดตัวเร่งปฏิกิริยา, การเปลี่ยนแปลงพันธะเคมี, การคาย (desorption) สารผลิตภัณฑ์จากพื้นผิวดตัวเร่งปฏิกิริยา จากความเข้าใจพื้นฐานนี้ ก่อให้เกิดทฤษฎีที่ใช้อธิบายกระบวนการทาง катаไลซิสถึง 3 ทฤษฎีคือ (11)

2.1.1 ทฤษฎีเกี่ยวกับรูปร่างลักษณะ (geometrical theory) ทฤษฎีนี้เน้นหนักถึงความสอดคล้องกันระหว่างการจัดเรียงตัวของอะตอมที่ว่องไวบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยากับการจัดเรียงตัวของอะตอมในส่วนเฉพาะซึ่งเรียกว่า กลุ่มดัชนี (index group) ในโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา หลักฐานสนับสนุนทฤษฎีนี้มีด้วยกันหลายอย่าง กล่าวคือ ได้มีการทดลองวัดอัตราเร็วปฏิกิริยาที่ผิวหน้าของผลึกโลหะ ผลปรากฏว่า อัตราเร็วปฏิกิริยาที่แต่ละผิวหน้าผลึกโลหะมีค่าไม่เท่ากัน และทำการทดลองเปลี่ยนแปลงผิวหน้าของโลหะ ด้วยวิธีการบด, การยิงด้วยลำรังสี หรืออื่นๆ แล้ววัดอัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยา ผลปรากฏว่าอัตราเร็วปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงไป แสดงให้เห็นว่าลักษณะผิวหน้าของผลึกตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องสอดคล้องกันกับลักษณะของสารที่ถูกดูดซับ

2.1.2 ทฤษฎีทางอิเล็กทรอนิกส์ (electronic theory) ทฤษฎีนี้ให้เหตุผลว่า กระบวนการดูดซับแบบเคมี (chemical adsorption) เกิดขึ้นเนื่องจากความบกพร่อง และการแทนที่ของกลุ่มหมอกอิเล็กตรอน ณ ตำแหน่งนั้นๆ ดังนั้นความว่องไวในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับคุณสมบัติทางประจุ

2.1.3 ทฤษฎีทางเคมี (chemical approach) อาศัยหลักการพิจารณาทางเคมีว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา ทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้น แล้วกลายเป็นสารตัวกลาง (intermediate-complex) มีช่วงชีวิตสั้นมาก สลายตัวกลายเป็นสารผลิตภัณฑ์ และตัวเร่งปฏิกิริยาตามเดิม ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยา และอัตราเร็วปฏิกิริยาจะเป็นไปตามทฤษฎี และกฎเกณฑ์ทางเคมี ถ้าพลังงานในการเกิดสารตั้งต้นนั้นๆ ต่ำ ความสามารถในการทำปฏิกิริยาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา และสารตั้งต้นจะต่ำ อัตราเร็วปฏิกิริยาของกระบวนการทั้งหมด ก็จะถูกจำกัดด้วยอัตราการเกิดสารตัวกลางนั้น ในทางกลับกัน ถ้าพลังงานในการเกิดสารตัวกลางนั้นสูง สารประกอบตัวกลางนั้นจะเสถียร และอัตราเร็วปฏิกิริยาของกระบวนการจะขึ้นอยู่กับอัตราการสลายตัวของสารตัวกลางนั้น

ผลอันนี้ทำให้เกิดความเข้าใจอย่างหนึ่งกล่าวคือ อัตราเร็วปฏิกิริยาจะสูงเมื่อพันธะระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยากับสารตัวกลางนั้น ไม่แข็งแรงมากหรือน้อยเกินไป ทฤษฎีนี้มีข้อจำกัดกล่าวคือ มีสารตัวกลางหลายชนิดที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยา เราไม่ทราบค่าพลังงานในการเกิดของสารเหล่านั้น และทฤษฎีนี้เกี่ยวข้องกับคุณสมบัติเลือกผลิต (selectivity) มากกว่าความว่องไวในการทำปฏิกิริยา (activity) ในระยะหลังๆ มีการรวมทฤษฎีนี้เข้ากับทฤษฎีทางอิเล็กทรอนิกส์ ใช้อธิบายปรากฏการณ์ทางคาตาไลซิส ทำให้มีความเข้าใจลึกซึ้งยิ่งขึ้น และก็เป็นที่ยอมรับอย่างกว้างขวาง

ในทางคาตาไลซิส สิ่งที่น่าสนใจอย่างหนึ่งคือ ทำอย่างไรจึงจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา มีความว่องไวมากขึ้น แม้ว่าจะใช้ในปริมาณน้อยก็สามารถทำให้ผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นได้อย่างมากมาย นักวิทยาศาสตร์ได้พุ่งความสนใจไปยังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และพบว่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีผลต่ออัตราเร็วปฏิกิริยา เป็นที่เข้าใจและยอมรับกันโดยทั่วไปว่า พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้นจะช่วยให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น นอกจากนี้ก็ได้มีการค้นคว้าศึกษาหาตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ และอาศัยความรู้ความเข้าใจทางเคมีศึกษาค้นคว้าอธิบายกลไกของตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ นั้น ด้วยการสร้างความสัมพันธ์ระหว่างคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยากับความรู้ทางเคมี สิ่งที่น่าสนใจ ซึ่งยังมีความรู้ความเข้าใจน้อย ก็คือ ลักษณะโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อการดูดซับสารตั้งต้น, การเปลี่ยนแปลงพันธะเคมี, การคายสารผลิตภัณฑ์ อย่างไร ตัวเร่งปฏิกิริยาเดียวกันอาจจะดีสำหรับปฏิกิริยาหนึ่ง แต่ไม่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาหนึ่งก็ได้

สำหรับนักเทคโนโลยีแล้วมีความสำคัญอย่างมากที่ต้องมีความรู้ความเข้าใจเกี่ยวกับพื้นฐานทางความคิด และลักษณะของทฤษฎี เพื่อที่จะสามารถนำไปใช้เป็นประโยชน์ทั้งในระดับพื้นฐานและระดับสูงขึ้นไปได้อย่างถูกต้อง นักเทคโนโลยีทางด้านนี้ที่น่าจะเหมาะสมที่สุดควรเป็นวิศวกรเคมี เพราะมีความรู้ความเข้าใจในปรากฏการณ์ทางเคมีมากกว่านักเทคโนโลยีสาขาอื่น นักเทคโนโลยีจะสนใจเกี่ยวกับผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อปฏิกิริยา เช่น เมื่อส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา, ส่วนผสมของสารตั้งต้น, อุณหภูมิ, ความดัน, อัตราส่วนการนำสารตั้งต้นกลับไปใช้ใหม่ (recycle) และเวลาในการทำปฏิกิริยา เหล่านี้เปลี่ยนแปลงไปแล้ว อัตราเร็วปฏิกิริยา และทิศทางของกระบวนการเปลี่ยนแปลงไปอย่างไรบ้าง จะสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้งานในกระบวนการได้อย่างไร มีผลกระทบอะไรบ้างอันเป็นอันตรายต่อตัวเร่งปฏิกิริยา จะป้องกันได้อย่างไร ระยะเวลาการใช้งานนานหรือไม่ ตัวเร่งปฏิกิริยาใดเหมาะแก่การใช้งานทั้งทางด้านคุณสมบัติ และเศรษฐกิจ

สำหรับนักวิทยาศาสตร์ทางด้านนี้แล้ว จะสนใจเกี่ยวกับกลไก (mechanism) ของตัวเร่งปฏิกิริยา พยายามที่จะอธิบายปรากฏการณ์ในระดับโมเลกุล เช่น ลักษณะพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ลักษณะการดูดซับสารบนตัวเร่งปฏิกิริยา ลักษณะและคุณสมบัติของสารตัวกลางที่ถูกดูดซับ และอื่นๆ เพื่อให้เกิดความรู้ความเข้าใจมากยิ่งขึ้น บางครั้งความรู้ความเข้าใจในระดับนี้ก็ช่วยให้พบตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ และความรู้ความเข้าใจในการนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้งานได้ดียิ่งขึ้น

สำหรับ เหมอและนิยามต่างๆ ที่ใช้ในสาขาวิชานี้ จะไม่กล่าวถึงในที่นี้ ผู้สนใจสามารถหาอ่านได้จากเอกสารอ้างอิง หรือหนังสือเกี่ยวกับทางด้านนี้ทั่วๆ ไป (11), (12), (13), (14)

2.2 เทอร์โมไดนามิกส์และพลังงาน (3), (11), (12)

ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ได้เปลี่ยนแปลงจุดสมดุลของปฏิกิริยาเคมี แต่จะทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาให้เข้าสู่สมดุลได้เร็วขึ้น เพื่อความเข้าใจ พิจารณาปฏิกิริยาเคมีง่าย ๆ $A \rightleftharpoons B$ เนื่องจากพลังงานอิสระกิบส์ (Gibbs-free-energy) มีความสัมพันธ์กับค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา (K) ดังนี้คือ

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -RT \ln (a_B/a_A) \quad (2.1)$$

เมื่อ a_A, a_B = แอกติวิตี ของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ตามลำดับ

เพราะว่า $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ เมื่อ $\Delta H, \Delta S$ คือค่าเอนทัลปีและค่าเอนโทรปีของปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับสภาวะตั้งต้นและสุดท้ายของปฏิกิริยาเท่านั้น แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีผลต่อค่า ΔG ดังนั้นค่า a_B/a_A จะคงที่ หรือกล่าวได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ได้ทำให้สมดุลของปฏิกิริยาเคมีเปลี่ยนแปลงไป ปฏิกิริยายังคงดำเนินไปตามกฎเกณฑ์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ ดังนั้นการศึกษาถึงลักษณะของสารตัวเร่งปฏิกิริยา และทางจลนพลศาสตร์จะเป็นวิธีการที่ดีที่สุด ในการหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม (3), (11)

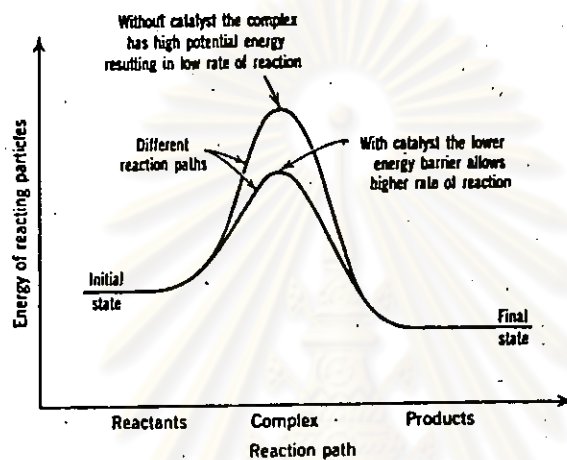
เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีผลต่อสมดุล ของปฏิกิริยา ดังนั้นในปฏิกิริยาที่ย้อนกลับได้ (reversible reaction) ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีผลต่อปฏิกิริยาทั้งในทิศทางไปและย้อนกลับด้วย กล่าวคือ ถ้ามีผลเร่งให้สารตั้งต้นกลายเป็นสารผลิตภัณฑ์ได้เร็วขึ้นก็สามารถเร่งปฏิกิริยาให้สารผลิตภัณฑ์กลายเป็นสารตั้งต้นได้เร็วขึ้นเช่นกัน

เปรียบเทียบกรณีตัวเร่งปฏิกิริยาไปช่วยเร่งอัตราเร็วปฏิกิริยาให้มากขึ้น หรือเกิดได้ตั้งขึ้นกว่าเดิม เป็นที่ทราบและยอมรับกันว่า อัตราเร็วปฏิกิริยาแปรผันโดยตรงกับค่าคงที่ของอัตราเร็วปฏิกิริยา และค่าคงที่นี้มีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิและความสัมพันธ์ ของอาเรนเนียส (Arrhenius relationship) กล่าวคือ $K = A \exp(-E_a/RT)$ เมื่อ E_a คือค่าพลังงานกระตุ้น R คือ ค่าคงที่ของกาซ A คือค่าคงที่ของอาเรนเนียส (preexponential factor of Arrhenius equation) ซึ่งตามทฤษฎีการชน (collision theory) แล้ว (11) เหนือมันจะหมายถึงความถี่ของการชน หรือจำนวนครั้งของการชนกันของสารตั้งต้น จากกรณีตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยให้อัตราเร็วปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้นกว่าเดิม ตามทฤษฎีทรานสิชันสเตท (transition state theory) กล่าวว่า (8) ตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยลดพลังงานที่สารตั้งต้นจำเป็นต้องใช้ในการเกิดปฏิกิริยา (energy barrier) ซึ่งพลังงานนี้มีค่าประมาณ

$$E \approx E_a + RT \quad (2.2)$$

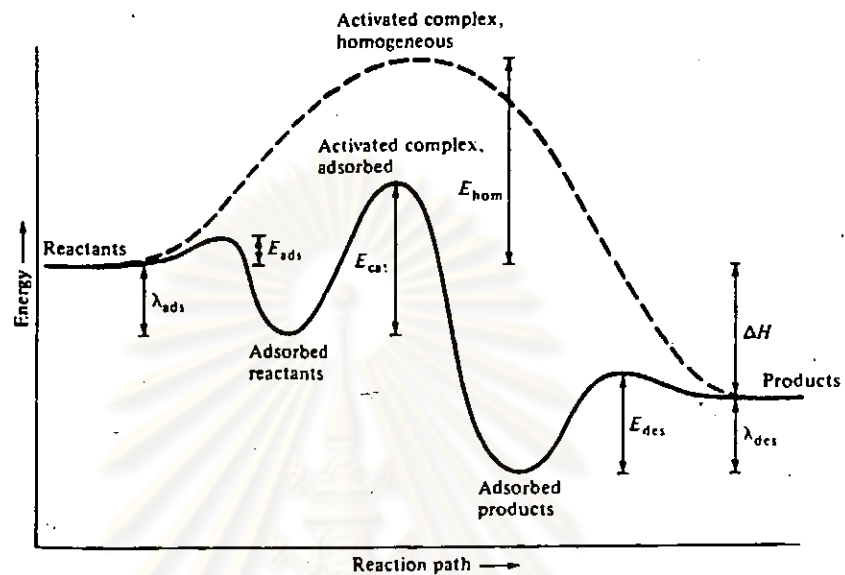
เมื่อ E = พลังงานที่สารตั้งต้นจำเป็นต้องใช้เพื่อให้เกิดปฏิกิริยา

ดังนั้นตามทฤษฎีทรานสิชันสเตทส์ แสดงว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยลดค่าพลังงานกระตุ้น
นั้นเอง และสามารถเขียนแผนภาพอธิบายได้ดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 แสดงแผนภาพพลังงานกับการดำเนินไปของปฏิกิริยา กรณีมีตัวเร่งปฏิกิริยา
เกี่ยวข้องทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้เร็วกว่าเดิม (3) อย่างไรก็ตามทฤษฎี
ทรานสิชันสเตทส์

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเมื่อมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา กรณีไม่มีผลของการถ่ายเทมวล และ
ความร้อนเกี่ยวข้อง ขั้นตอนย่อยที่เกิดขึ้นอันเป็นที่ยอมรับกันแบ่งออกได้เป็น 3 ขั้นตอน คือ ขั้น
ตอนแรก เกิดการดูดซับสารตั้งต้น ขั้นตอนที่สองเกิดการทำปฏิกิริยาของสารที่ถูกดูดซับบนผิวตัว
เร่งปฏิกิริยา ให้กลายเป็นสารผลิตภัณฑ์ และขั้นตอนที่ 3 เกิดการคายสารผลิตภัณฑ์ ซึ่งสามารถ
เขียนแผนภาพพลังงานอธิบายเพิ่มเติมจากรูปที่ 2.1 ได้ดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 แสดงแผนภาพพลังงานเปลี่ยนไปตามแต่ละขั้นตอนของปฏิกิริยาขณะดำเนินการ
เมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยาเกี่ยวข้อง (11)

2.3 ปรัชญาการดูดซับสาร (adsorption phenomena) (11), (14), (15)

เนื่องจากขั้นตอนการดูดซับสารเป็นขั้นตอนหนึ่งที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยาอันมีตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมด้วยจึงจำเป็นต้องมีความรู้ความเข้าใจเกี่ยวกับการดูดซับ ในที่นี้จะไม่กล่าวถึงรายละเอียดลึกลงไปมากนัก จะกล่าวถึงในส่วนที่มีการใช้งานกันทั่วไป ส่วนรายละเอียดเพิ่มเติมได้กล่าวไว้อย่างละเอียดในเอกสารอ้างอิงที่ให้ไว้ (11), (14), (15)

การดูดซับโดยทั่วไปแบ่งออกเป็นสองแบบคือ การดูดซับทางกายภาพ (physical adsorption) และการดูดซับทางเคมี (chemical adsorption) การดูดซับทางกายภาพแรงที่เกี่ยวข้องเป็นแรงที่ไม่แข็งแรงมากนัก เช่น แรงแวนเดอวาล์ (vander Waals force) แรงดึงดูดระหว่างประจุ (dipole-dipole or induced dipoles force) มีลักษณะคล้ายกับปรากฏการณ์การกลั่นตัวของไอกลายเป็นของเหลวของสารบริสุทธิ์ การดูดซับทางเคมีเกี่ยวข้องกับพันธะเคมีของสารมีลักษณะคล้ายกับปฏิกิริยาเคมี และเกี่ยวข้องกับการถ่ายเทอิเล็กตรอนระหว่างสารดูดซับ (adsorbate) กับสารที่ถูกดูดซับ (adsorbent) ประโยชน์ของการดูดซับทางกายภาพ คือ

เป็นวิธีการวัดพื้นที่ผิวทั้งหมดของตัวเร่งปฏิกิริยา และใช้หาขนาดของรูพรุนเฉลี่ยและการกระจายของรูพรุน ส่วนการดูดซับทางเคมีใช้ประโยชน์ในการหาพื้นที่ผิวเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ของโลหะที่อยู่บนชั้นพอร์ทอนเป็นพื้นผิวที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา

2.3.1 แบบจำลองของการดูดซับที่อุณหภูมิคงที่ (models for adsorption isotherms)

การดูดซับที่อุณหภูมิคงที่ เป็นความสัมพันธ์ระหว่างความดันย่อยของสารที่ถูกดูดซับ และปริมาณการดูดซับในสภาวะสมดุล อาจมีค่าตั้งแต่ 0 เมื่ออัตราส่วนความดัน P/P_{0i} มีค่าเท่ากับ 0 ถึงค่าอนันต์ (infinity) เมื่ออัตราส่วนความดันมีค่าเท่ากับ 1 แบบจำลองของการดูดซับที่อุณหภูมิคงที่ที่จะกล่าวถึงต่อไปนี้สามารถใช้ทั้งกรณีการดูดซับแบบกายภาพหรือแบบเคมี ภายใต้สภาวะสมดุล และเป็นขบวนการย้อนกลับได้หรือมีการคายเกิดขึ้นด้วย โดยที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงสารขณะถูกดูดซับ หลักการที่ใช้ในการหาแบบจำลองขึ้นอยู่กับหลักการทางจลนพลศาสตร์, สถิติ, เทอร์โมไดนามิกส์

2.3.1.1 แบบจำลองการดูดซับของแลงเมียร์ (Langmuir isotherm)

เป็นแบบจำลองพื้นฐานที่นิยมประยุกต์ใช้กับกระบวนการ คัดทาลิซิส เพราะเป็นแบบจำลองที่ง่าย สะดวกในการใช้หาแบบจำลองจลนพลศาสตร์ของกระบวนการสมมติฐานแบบจำลองนี้มีด้วยกัน 2 ประการ (11) คือ

ก. การดูดซับเกิดขึ้นบางจุดบนพื้นผิว แต่ละจุดสามารถดูดซับสารได้ 1 ชนิดเท่านั้น

ข. พลังงานการดูดซับคงที่ไม่ขึ้นอยู่กับสัดส่วนของพื้นผิวที่ถูกดูดซับ การดูดซับแต่ละจุดไม่มีความเกี่ยวข้องกัน

พิจารณาสารบริสุทธิ์ A ที่ความดันย่อย P_A ถูกดูดซับบนพื้นผิวโดยไม่มีการแตกตัว ให้สัดส่วนของจุดที่การดูดซับสามารถเกิดขึ้นได้เป็น θ_A อัตราการดูดซับ (dn_A/dt) จะแปรผันโดยตรงกับการชนกันระหว่างโมเลกุลสาร A กับจุดที่ยังไม่ถูกดูดซับ ดังนั้น

$$\left(\frac{dn_A}{dt} \right)_{ads} = k_A (1 - \theta_A) P_A \quad (2.3)$$

และในทางกลับกัน อัตราการคายจะแปรโดยตรงกับจำนวนโมเลกุลที่ถูกดูดซับ ดังนั้น

$$\left(\frac{dn_A}{dt} \right)_{des} = k'_A \theta_A \quad (2.4)$$

ที่สภาวะสมดุล สมการ(2.4) จะเท่ากับสมการ (2.3) ดังนั้น

$$k_A(1 - \theta_A)P_A = k'_A \theta_A \quad (2.5)$$

หรือ

$$\theta_A = \frac{k_A P_A}{k'_A + k_A P_A} = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A} \quad (2.6)$$

เมื่อค่าคงที่สมดุล ของการดูดซับ $K_A = k/k'$ และ K_A สามารถแสดงในรูปสมการอาเรนเนียส $K_A = A \exp(\lambda/RT)$ เมื่อ $\lambda = (-\Delta H)$ คือความร้อนของการดูดซับ (heat of adsorption) ค่า K_A มาก แสดงว่าความแข็งแรงของพันธะการดูดซับมีมาก และถ้าค่า K_A ยิ่งมากขึ้น สัดส่วนของการดูดซับบนพื้นผิวก็มากตามไปด้วยที่อุณหภูมิ และความดันย่อยคงที่ ที่ความดันย่อย P_A ต่ำ สัดส่วนการดูดซับจะขึ้นกับความดันย่อย และที่ความดันย่อยสูงมาก สัดส่วนการดูดซับจะเข้าใกล้ 1 และไม่ขึ้นกับความดัน

มีการดูดซับทางเคมีน้อย แบบที่เป็นไปตามสมการ (2.6) แบบจำลองของแลงเมียร์นี้ จะใช้ไม่ได้ เมื่อค่าความร้อนของการดูดซับไม่คงที่ สาเหตุอาจเนื่องมาจาก (11)

- มีแรงดึงดูดระหว่างสารที่ถูกดูดซับใกล้กัน
- ลักษณะโครงสร้างพื้นผิวไม่สม่ำเสมอ
- จากความจริงที่ว่าอาจมีพันธะเคมีหลายชนิดเกิดขึ้นระหว่างสารที่ถูกดูดซับ

กับพื้นผิว

2.3.1.2 แบบจำลองการดูดซับที่อุณหภูมิคงที่ของฟรีอันดลิช (Freundlich isotherm)

แบบจำลองนี้มีสมการคณิตศาสตร์เป็น

$$\theta_A = c P_A^{\frac{1}{n}} \quad (2.7)$$

เมื่อ

$$n > 1$$

ตัวพารามิเตอร์ n และ c จะมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น และสามารถใช้กับระบบที่ไม่สามารถใช้แบบจำลองของแลงเมียร์ โดยเฉพาะเมื่อความร้อนของการดูดซับลดลงแบบฟังก์ชันลอการิทึม เมื่อสัดส่วนการดูดซับเพิ่มขึ้น

2.3.1.3 แบบจำลองการดูดซับที่อุณหภูมิคงที่ของเทมกิน (Temkin (Sylgin-Frumlein) isotherm)

โดยทั่วไปความร้อนของการดูดซับจะแปรโดยตรงกับสัดส่วนการดูดซับมากกว่าเป็นแบบฟังก์ชันลอการิทึม จากสมมติฐานนี้เทมกินได้เสนอแบบจำลองการดูดซับว่า

$$q = q_0(1 - \alpha^\theta) \quad (2.8)$$

เมื่อ q_0 = ความร้อนของการดูดซับแบบดิฟเฟอเรนเชียลที่ $\theta = 0$ และ α เป็นค่าคงที่จากการประยุกต์สมการ (2.8) เข้ากับการดูดซับแบบแลงเมียร์ (11) จะพบว่าในช่วง $\theta = 0.4-0.6$

$$\theta = \frac{RT}{q_0 \alpha} \ln A_0 P_A \quad (2.9)$$

เมื่อ $A_0 = a_0 \exp(-q_0/RT)$

a_0 = ค่าคงที่

2.4 สมการอัตราเร็วปฏิกิริยาและแบบจำลองคณิตศาสตร์ทางจลนพลศาสตร์ (11)

เพื่อที่จะเข้าใจ และสามารถควบคุมการทำงานของเตาปฏิกรณ์เคมี วิศวกรกระบวนการอาศัยแบบจำลองคณิตศาสตร์ของปฏิกิริยา อันได้มาจากการสร้างความสัมพันธ์พื้นฐานทางเคมีหรือฟิสิกส์กับข้อมูลการทดลอง ซึ่งแนะนำความเข้าใจว่าอัตราเร็วปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงไปอย่างไรเมื่อระบบเปลี่ยนแปลง การศึกษารายละเอียดทางจลนพลศาสตร์เป็นวิธีการนิยมใช้กันศึกษาความเข้าใจกลไกของปฏิกิริยาแม้ว่าจะจะเป็นวิธีการอ้อม

พิจารณาปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างของไหล และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุน กระบวนการแรกที่เกิดขึ้นคือ การถ่ายเทสารตั้งต้นไปบนผิวนอกตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วแพร่ผ่านรูพรุนไปยังจุดที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา (active sites) อย่างน้อยที่สุดต้องมีสารตั้งต้นหนึ่งชนิดเกิดการดูดซับแบบเคมีบนจุดที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยานี้ ต่อมาเกิดปฏิกิริยาขึ้นอาจเป็นปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นที่ถูกดูดซับด้วยกันเอง หรือกับสารที่อยู่ในเฟสของไหล หลังจากปฏิกิริยาเกิดขึ้นสารผลิตภัณฑ์ถูกคายออกมาแพร่ผ่านรูพรุนกลับไปยังเฟสของไหลภายนอกตัวเร่งปฏิกิริยา ขั้นตอนต่างๆ เหล่านี้จะถูกควบคุมด้วยตัวแปรหลายๆ ตัวแปร เช่น ความดัน, อุณหภูมิ, ความเร็วของของไหล, ลักษณะทางเคมีและฟิสิกส์ของตัวเร่งปฏิกิริยา จากขั้นตอนต่างๆ เหล่านี้สามารถแบ่งแยกเป็นข้อๆ ได้ดังนี้

1. เกิดการถ่ายเทมวลของสารตั้งต้น และผลิตภัณฑ์ระหว่างของไหล และผิวนอกตัวเร่งปฏิกิริยา

2. เกิดการถ่ายเทมวลของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์แบบสวนทางกันผ่านรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา
3. เกิดการดูดซับสารตั้งต้นบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา และการปลดปล่อยผลิตภัณฑ์
4. เกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา

ขั้นตอนต่างๆ ดังได้กล่าวมา ขั้นตอนใดขั้นตอนหนึ่งอาจเป็นขั้นตอนที่มีอัตราเร็วช้าที่สุด ซึ่งอัตราเร็วปฏิกิริยาจะมีค่าเท่ากับอัตราเร็วของขั้นตอนนั้น ขั้นตอนนั้นเรียกว่า ขั้นตอนหรือปฏิกิริยาจำกัด (rate-limiting step) การหากลไกปฏิกิริยาที่แท้จริง จำเป็นต้องกำจัดอิทธิพลของกระบวนการที่เกิดขึ้นในขั้นตอนที่ 1 และ 2 ออกไป วิธีการจะกล่าวในหัวข้อต่อไป

การหากลไกและตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ แบบจำลองที่ใกล้เคียงผลการทดลองมากที่สุด จะให้ความน่าเชื่อถือมากที่สุด เนื่องจากบางครั้งยังพยายามหากลไกที่แท้จริงมากขึ้น ยิ่งพบกับความยุ่งยากในการหาตัวแปรต่างๆ มากขึ้น ดังนั้นในกรณีเช่นนี้จึงนิยมสร้างแบบจำลองอย่างง่ายแทนในรูปของสมการอัตราเร็วแบบยกกำลัง แบบจำลองคณิตศาสตร์ไม่ควรจะยุ่งยากเกินความจำเป็นในการอธิบายความจริง และรองรับทฤษฎีได้ดี

2.4.1 แบบจำลองอย่างง่าย (empirical correlations)

ปฏิกิริยาระบบเฟสเดียวในสถานะก๊าซ สมการอัตราเร็ว กรณีสารตั้งต้นสองชนิด ทำปฏิกิริยากัน สามารถเขียนความสัมพันธ์อย่างง่ายได้ดังนี้คือ

$$\begin{aligned} \text{อัตราเร็ว, โมเลกุลที่ทำปฏิกิริยา} &= k_h C_A C_B \\ \text{เวลา} \times \text{ปริมาตร} &= A \exp(-E_a/RT) C_A C_B \quad (2.10) \end{aligned}$$

สมการ (2.10) อยู่ในรูปความสัมพันธ์แบบอาเรเนียส (Arrhenius) expression) คือค่าคงที่ (pre-exponential factor) ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ ตามทฤษฎีการชน A จะแปรตรงกับรากที่สองของอุณหภูมิ (3) ตามทฤษฎีทรานสิชันสเตท อิทธิพลของอุณหภูมิจะขึ้นอยู่กับรูปลักษณะโมเลกุลสารตั้งต้น และสารตั้งกลางที่เกิดขึ้น (intermediate complex) แต่เนื่องจากอิทธิพลของอุณหภูมิต่อค่า A มีผลน้อยกว่าต่อเทอมเอกโปเนนเชียล อาจกล่าวได้ว่า A ไม่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ

กรณีปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา อาจเขียนแบบความสัมพันธ์ตามระบบเฟสเดียว กรณีมีสาร A และ B ทำปฏิกิริยากันได้ว่า

$$\frac{\text{อัตราเร็ว, โมเลกุลที่ทำปฏิกิริยา}}{\text{เวลา} \times \text{พื้นที่}} = k_0 \exp(-E_a/RT) f(C_A C_B) \quad (2.11)$$

ทำนองเดียวกัน k_0 ไม่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ และพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับ $f(C_A C_B)$ รูปที่ง่ายที่สุด อาจให้อยู่ในรูป $C_A^a \cdot C_B^b$ โดยค่า a, b ถือว่าคงที่ ดังนั้น

$$-r = k_0 \exp(-E_a/RT) C_A^a C_B^b \quad (2.12)$$

สมการ(2.12) รูปทั่วไป ปรกกลายเป็น

$$-r = k_0 a_i C_i^{a_i} \quad (2.13)$$

เมื่อ a_i คือตัวเลขยกกำลัง ความเข้มข้นของสารตั้งต้น

สมการ(2.13) เป็นสมการตัวอย่างของสมการอัตราเร็วแบบยกกำลัง ตามความสัมพันธ์นี้ ตัวเร่งปฏิกิริยา และระบบเท่านั้นที่ควรมีอิทธิพลต่อค่า k_0 และ E_a และไม่ควรมีอิทธิพลเนื่องมาจากอุณหภูมิและความเข้มข้น ทำนองเดียวกัน เหนือพหุคูณของความเข้มข้นไม่ควรขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและองค์ประกอบของระบบ ยกตัวอย่าง เช่น ปฏิกิริยาลำดับที่ 1 เมื่อเทียบกับสาร A ควรจะใช้งานได้ในช่วงความเข้มข้นที่สนใจ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยามีจุดที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยามากมาย ดังนั้นอัตราเร็วปฏิกิริยาควรแสดงในหน่วยต่อ จำนวนจุดที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา แต่ความจริงแล้วจำนวนจุดที่กล่าวถึงไม่สามารถทราบค่าได้ ดังนั้นอัตราเร็วปฏิกิริยาอาจแสดงในหน่วยต่อพื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา (r_a) ต่อน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา (r_w) ต่อปริมาตรตัวเร่งปฏิกิริยา (r_v) ในอุตสาหกรรมนิยมใช้ต่อหน่วยน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา

ห่อม k_0 ในสมการ (2.12) ไม่มีความหมายทางทฤษฎีมากนัก ค่าตัวเลขยกกำลังในสมการอาจมีค่าเป็นเลขจำนวนเต็ม, เศษส่วน, ศูนย์, ค่าบวกหรือลบ อย่างไรก็ตามมีปฏิกิริยาคาตาไลซิสหลายปฏิกิริยา ก็ใช้ความสัมพันธ์นี้ บางครั้งตัวเลขยกกำลัง อาจให้อยู่ในรูปของจำนวนเต็ม หรือครึ่งหนึ่งของจำนวนเต็ม เพื่อเหมาะสมกับเหตุผลทางกลไกของปฏิกิริยา

การแสดงสมการอัตราเร็วปฏิกิริยาในรูปสมการ(2.12) หรือ (2.13) นี้ บางครั้งอาจมีประโยชน์ในกรณีที่เราศึกษาปฏิกิริยาเดียวกัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ กัน หรือกรณีศึกษาปฏิกิริยาหลายๆ ปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเดียวกันกรณีดังกล่าวจะสะดวกในแง่ของการเปรียบเทียบ โดยที่ค่า k_0 และค่า E_a เปลี่ยนแปลงค่าหนึ่ง แต่อีกค่าคงที่ แม้ว่าความสัมพันธ์ดังกล่าวจะเป็นความสัมพันธ์อย่างง่าย แต่ก็อาจใช้ช่วยในการทำนายเปรียบเทียบคุณสมบัติทางจลนพลศาสตร์

ของตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มเดียวกัน หรือทำนายผลของปฏิกิริยาในสภาวะอื่นได้ (11) แต่อย่างไรก็ตามข้อเสียของความสัมพันธ์ลักษณะนี้คือ กรณีที่ทั้งค่า K_0 และ E_a เปลี่ยนแปลงทั้งสองค่า จะทำให้ผลของการทำนายหรือวิเคราะห์ผิดพลาดได้ การสร้างความสัมพันธ์ตามสมการ(2.12) หรือ(2.13) จะใช้ไม่ได้ผลถ้าค่าลำดับของปฏิกิริยา และค่าพลังงานกระตุ้นเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ จำเป็นต้องหาแบบจำลองอื่นอธิบาย

2.4.2 แบบจำลองอย่างยาก (formal kinetic models)

เราทราบแล้วว่าปฏิกิริยาคาตาไลซิส เกิดขึ้นเกี่ยวข้องกับสารที่ถูกดูดซับบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา อาจจะเป็นปฏิกิริยาระหว่างสารที่ถูกดูดซับด้วยกันเอง หรือระหว่างสารที่ถูกดูดซับ กับสารที่อยู่ในเฟสของของไหล ดังนั้นเทอมความต่างศักย์ (driving force) ในสมการอัตราเร็วปฏิกิริยาอันจะทำให้สมการอัตราเร็วที่ได้มีความน่าเชื่อถือมากยิ่งขึ้น ความเข้มข้นของสารขณะถูกดูดซับไม่สามารถวัดได้โดยตรง ต้องอาศัยความรู้แบบจำลองของการดูดซับตามที่ได้กล่าวมาแล้ว เปลี่ยนค่าความเข้มข้นของสารขณะถูกดูดซับ เป็นค่าความเข้มข้นของสารที่อยู่ในเฟสของของไหลซึ่งสามารถวัดค่าได้

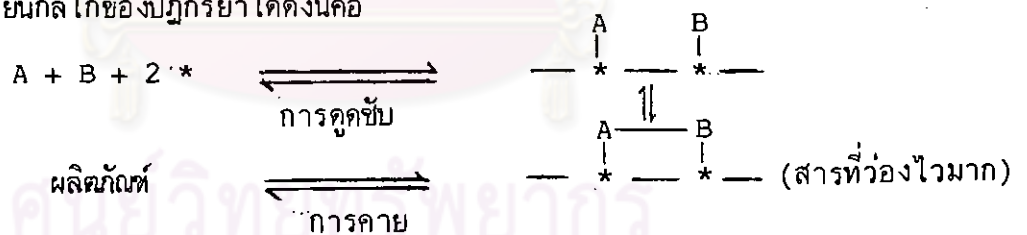
ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมีขั้นตอนปฏิกิริยาย่อยหลายปฏิกิริยาการวิเคราะห์หาแบบจำลองคณิตศาสตร์ทางจลนพลศาสตร์ เพื่อความเข้าใจทางทฤษฎีจะสมมติว่า ปฏิกิริยาย่อยอันหนึ่ง เป็นปฏิกิริยาควบคุม อาจเป็นปฏิกิริยาการดูดซับ, ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา หรือปฏิกิริยาการคายสารผลิตภัณฑ์ ซึ่งอัตราเร็วปฏิกิริยาย่อยนั้นช้าที่สุด และปฏิกิริยาย่อยอื่นอยู่ในสภาวะสมดุล นั่นคือการดำเนินไปของปฏิกิริยาทั้งหมดถูกควบคุมด้วยปฏิกิริยาควบคุมนั้น ค่าอัตราเร็วของปฏิกิริยารวมย่อมมีค่าเท่ากับอัตราเร็วของปฏิกิริยาควบคุมนั้น การวิเคราะห์เช่นนี้มีข้อเสียอยู่ประการหนึ่งคือ ภายใต้อุณหภูมิไม่ขึ้นกับเวลา (steady-state condition) ทุกๆ ปฏิกิริยาย่อยอาจมีค่าอัตราเร็วปฏิกิริยาเท่ากัน อันจะทำให้การวิเคราะห์ตามลักษณะดังกล่าวผิดพลาดไป การหาว่าขั้นตอนปฏิกิริยาย่อยใดเป็นปฏิกิริยาควบคุม อาจหาจากการศึกษาที่เคยเสนอกันมา หรือ เสนอแนะกลไกทางจลนพลศาสตร์ขึ้น แล้วสมมติว่าหนึ่งปฏิกิริยาย่อยในจำนวนนั้น เป็นปฏิกิริยาควบคุมและทำการหาสมการอัตราเร็วปฏิกิริยานำมาเปรียบเทียบกับผลการทดลอง ในหนึ่งกลไกเราอาจหาสมการอัตราเร็วได้หลายสมการ การเสนอกลไกหลายๆ แบบก็จะยิ่งช่วยให้ได้สมการอัตราเร็วหลายๆ สมการ เปรียบเทียบกับผลการทดลองได้

2.4.2.1 แบบจำลองกลไกของแลงเมียร์-ไฮเซนวูด (Langmuir-Hinshelwood model)

แบบจำลองนี้ตั้งสมมติฐานว่า การดูดซับสารตั้งต้นบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นไปแบบการดูดซับแบบแลงเมียร์ และปฏิกิริยาการดูดซับอยู่ในสภาวะสมดุล ปฏิกิริยาควบคุมคือปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยา หาได้จากสมการดูดซับแบบแลงเมียร์ ถ้าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีสารหลายชนิดเกี่ยวข้อง และสามารถดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาได้แล้วจะเกิดการแข่งกันการดูดซับของสารเหล่านั้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

ถ้าสารตั้งต้นมีชนิดเดียวอาจสมมติว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาโมเลกุลเดี่ยว หรือสองโมเลกุล (unimolecular or bimolecular reaction) ขึ้นอยู่กับ จำนวนโมเลกุลของสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นต่อโมเลกุลของสารตั้งต้น และสารผลิตภัณฑ์ถูกดูดซับหรือไม่ กรณีสารผลิตภัณฑ์ไม่ถูกดูดซับแสดงว่าปฏิกิริยาเป็นแบบโมเลกุลเดี่ยว ถ้าผลิตภัณฑ์เกิดขึ้น 2 โมเลกุลต่อ 1 โมเลกุลของสารตั้งต้นและถูกดูดซับได้ด้วยแล้ว อาจสมมติว่าเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นขณะถูกดูดซับกับจุดที่ว่างไว้ในการทำปฏิกิริยาที่ใกล้เคียงกัน ปฏิกิริยาก็กลายเป็นแบบโมเลกุลคู่ และมีค่าอัตราเร็วปฏิกิริยาเท่ากับ ผลคูณระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้นขณะถูกดูดซับกับจำนวนจุดที่ว่างในการทำปฏิกิริยาที่ว่างนั้น

ถ้าปฏิกิริยาเกิดขึ้นระหว่างสารที่ถูกดูดซับ A และ B ขณะถูกดูดซับทั้งสองสารไม่สามารถเคลื่อนที่บนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาได้แล้ว แสดงว่าทั้งสองสารอาจถูกดูดซับบนจุดที่ใกล้เคียงกัน ปฏิกิริยาจึงเกิดขึ้น สามารถเขียนกลไกของปฏิกิริยาได้ดังนี้คือ



และอัตราเร็วปฏิกิริยามีค่าเท่ากับ $\theta_A \cdot \theta_B$ เมื่อ * หมายถึงจุดที่ว่างไว้ในการทำปฏิกิริยาบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา θ_1 คือสัดส่วนการถูกดูดซับของสาร

จากตัวอย่างดังกล่าวและด้วยวิธีการเปรียบเทียบ สามารถเขียนสมการอัตราเร็วจากกลไกแบบต่างๆ ได้ รูปและความยุ่งยากของสมการอัตราเร็วขึ้นอยู่กับสมมติฐานของแต่ละกลไกดังตัวอย่าง

ก. ปฏิกิริยาการสลายตัวของสาร A และผลิตภัณฑ์ไม่ถูกดูดซับ



สมมติว่าอัตราเร็วปฏิกิริยาเป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณของสาร ขณะถูกดูดซับ

$$-r, \quad \frac{\text{โมลสาร A}}{(\text{เวลา})(\text{พื้นที่})} = k_s \theta_A \quad (2.14)$$

และตามแบบจำลองการดูดซับแบบแลงเมียร์

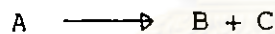
$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A} \quad (2.15)$$

รวมสมการ(2.14)และ(2.15)จะได้

$$-r = \frac{k_s K_A P_A}{1 + K_A P_A} \quad (2.16)$$

ระบบที่เป็นไปตามสมการ(2.16) อัตราเร็วปฏิกิริยาควรจะเป็นลำดับที่ 1 ที่ค่าความดันย่อยของ A น้อยๆ และขณะที่ค่าความดันย่อย P_A เพิ่มขึ้นเรื่อยๆ ลำดับของปฏิกิริยาควรจะลดลงจนมีค่าเท่ากับศูนย์ ทำนองเดียวกันอัตราเร็วปฏิกิริยาควรเป็นลำดับที่ 1 ถ้าสาร A ถูกดูดซับน้อย หรือค่า K_A มีค่าประมาณศูนย์ และลำดับเป็นศูนย์ถ้าสาร A ถูกดูดซับอย่างมาก ลักษณะปฏิกิริยาเช่นนี้พบมากมายกรณีปฏิกิริยาการสลายตัว

ข. ปฏิกิริยาการสลายตัวของสาร A และผลิตภัณฑ์ถูกดูดซับ



สมมติฐาน

1. สาร A, B, C ถูกดูดซับทุกตัว
2. อัตราเร็วปฏิกิริยาเป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณสาร A ขณะถูกดูดซับ
3. ขณะสาร A ถูกดูดซับ ไม่มีการแตกตัวกลายเป็นสารอื่น
4. ไม่คำนึงถึงปฏิกิริยาย้อนกลับ

ทำนองเดียวกันกับข้อ ก. โดยการใช้สมการดูดซับแบบแลงเมียร์ สัดส่วนของพื้นที่ผิวที่ถูกดูดซับโดยสาร A, B, C จะเป็นดังนี้

$$k_A [1 - \Sigma \theta] P_A = k_A' \theta_A$$

เมื่อ $\Sigma \theta$ คือสัดส่วนของพื้นที่ผิวขณะถูกดูดซับด้วยสาร A, B และ C

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A [1 - (\theta_A + \theta_B + \theta_C)]} = K_A P_A (1 - \Sigma \theta) \quad (2.17)$$

$$\theta_B = \frac{K_B P_B}{1 + K_A P_A (1 - \Sigma \theta)} \quad (2.18)$$

$$\theta_C = \frac{K_C P_C}{1 + K_A P_A (1 - \Sigma \theta)} \quad (2.19)$$

รวมสมการ(2.17),(2.18),(2.19) จะได้

$$\Sigma\theta = (1-\Sigma\theta)(K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C) \quad (2.20)$$

ลบสมการ(2.20) ออกจาก 1 ทั้งสองข้าง แล้วจัดรูปใหม่ได้

$$(1-\Sigma\theta) = \frac{1}{1+K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C} \quad (2.21)$$

เพราะว่า 1 โมเลกุลของสาร เกิดปฏิกิริยาได้ 2 โมเลกุลของสารผลิตภัณฑ์ และทั้งสองโมเลกุลของสารผลิตภัณฑ์ถูกดูดซับ เพื่อความสมเหตุสมผลอาจกล่าวได้ว่าเกิดปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุล A ขณะถูกดูดซับกับจุดที่ว่างไว้ในการทำปฏิกิริยาใกล้เคียงกัน ดังนั้น

$$-r = k_s \theta_A (1-\Sigma\theta) \quad (2.22)$$

รวมสมการ (2.17),(2.21),(2.22) เข้าด้วยกันจะได้

$$-r = \frac{k_s K_A P_A}{(1+K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C)^2} \quad (2.23)$$

กรณีมีสารเฉื่อย x และสามารถถูกดูดซับได้ด้วย จะปรากฏเทอม $K_x P_x$ ในส่วนหารของสมการ (2.23) กลายเป็น

$$-r = \frac{k_s K_A P_A}{(1+K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C + K_x P_x)^2} \quad (2.24)$$

ค. ปฏิกิริยาโมเลกุลคู่



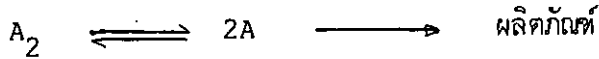
ใช้สมมติฐานอันเดียวกันกับข้อ ข. ยกเว้นสมการอัตราเร็วปฏิกิริยาให้แปรตรงกับผลคูณของความเข้มข้นของสาร A และ B ขณะถูกดูดซับ สมการอัตราเร็วปฏิกิริยา กลายเป็น

$$-r = k_s \theta_A \theta_B \quad (2.25)$$

รวมสมการ (2.17),(2.18),(2.21) และ (2.25) ได้ว่า

$$-r = \frac{k_s K_A K_B P_A P_B}{(1+K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C)^2} \quad (2.26)$$

ง. ปฏิกิริยาการดูดซับ และการคาย ประกอบกับการสลายตัวของโมเลกุลสารตั้งต้นขณะถูกดูดซับ



สมมติว่า A แยกตัวเป็นอะตอมขณะถูกดูดซับ และรวมกันกลายเป็นโมเลกุลคายออกไป ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในลักษณะนี้ได้ จะต้องสมมติว่าโมเลกุลของก๊าซ ต้องถูกดูดซับบนผิวของตัวเร่ง ปฏิกิริยาที่มี 2 จุดว่องไวในการทำปฏิกิริยาอยู่ติดกัน เมื่อสัดส่วนการดูดซับสูงพอสมควร จำนวนคู่ จุดที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยาติดกัน จะแปรโดยตรงกับกำลังสองของจำนวนจุดที่ว่องไวในการทำ ปฏิกิริยา 1 จุด

อัตราการดูดซับ มีค่า

$$\left(\frac{dn_A}{dt} \right)_{ads} = k P_A (1 - \theta_A)^2 \quad (2.27)$$

สมมติว่าการคายเกิดขึ้นจากการใช้อะตอมที่ถูกดูดซับ 2 อะตอมใกล้เคียงกัน

$$\left(\frac{dn_A}{dt} \right)_{des} = k'_A \theta_A^2 \quad (2.28)$$

ณ.สภาวะสมดุล, $k_A P_A (1 - \theta_A)^2 = k'_A \theta_A^2$ และ

$$\theta_A = \frac{(K_A P_A)^{1/2}}{1 + (K_A P_A)^{1/2}} \quad (2.29)$$

สมการ(2.29) สามารถใช้ได้ทั้งกรณีอะตอมถูกดูดซับเคลื่อนที่บนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ทุกๆ สัดส่วนการดูดซับ (11) และกรณีที่อะตอมไม่สามารถเคลื่อนที่ได้ ที่ค่าสัดส่วนการดูดซับ, θ_A , น้อยๆ ที่ค่า θ_A สูงๆ อาจมีบางจุดที่ไม่ถูกดูดซับ และไม่สามารถเคลื่อนที่ได้ สมการการดูดซับ แต่ละแบบจะขึ้นอยู่กับว่าอะตอมเคลื่อนที่ได้หรือไม่ และการดูดซับมากหรือน้อย

อัตราการเกิดปฏิกิริยาอาจเป็นลำดับที่ 1 หรือ 2 เมื่อเทียบกับการแตกตัวของสาร ขึ้นอยู่กับสภาวะแวดล้อมขณะนั้น

ถ้า $-r = k_S \theta_A$ แทนค่า θ_A จากสมการ(2.29)

$$-r = \frac{k_S (K_A P_A)^{1/2}}{1 + (K_A P_A)^{1/2}} \quad (2.30)$$

ในทางกลับกัน ถ้า

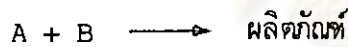
$$-r = k_S \theta_A^2 = \frac{k_S K_A P_A}{(1 + \sqrt{K_A P_A})^2} \quad (2.31)$$

ถ้า 2 อะตอมของ A ทำปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่องกับ B และถือว่าผลิตภัณฑ์ถูกดูดซับน้อย-
มาก แล้ว

$$-r = k_S \theta_A^2 \cdot \theta_B = \frac{k_S K_A K_B P_A P_B}{(1 + \sqrt{K_A P_A} + K_B P_B)^3} \quad (2.32)$$

ตัวอย่างการดูดซับแล้วแตกตัวกลายเป็นอะตอมได้แก่การดูดซับก๊าซไฮโดรเจน ด้วยโลหะ
เกือบทุกชนิด อย่างไรก็ตามในปฏิกิริยาไฮโดรเจนเนชัน เราพบว่าลำดับปฏิกิริยาจะประมาณเท่ากับ
1 เทียบกับก๊าซไฮโดรเจนมากกว่าลำดับเศษส่วน สมการ(2.32) แสดงให้เห็นว่าถ้าก๊าซไฮโดรเจน
ถูกดูดซับแบบแตกตัวสลายกลายเป็นอะตอม ปฏิกิริยาจะเป็นลำดับที่ 1 เทียบกับก๊าซไฮโดรเจน
(เมื่อให้ A คือก๊าซไฮโดรเจน) ถ้าสาร A ถูกดูดซับน้อยกว่าสาร B มาก ๆ

จ. ปฏิกิริยาการดูดซับก๊าซ 2 ชนิดบนจุดที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยาต่างจุดกัน



กรณีนี้ สาร A และ B ถูกดูดซับอย่างอิสระแก่กันบนจุดที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา
ต่างจุดกัน และการดูดซับของ A และ B ยังเป็นไปตามสมการแลงเมียร์

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A} \quad (2.33)$$

$$\theta_B = \frac{K_B P_B}{1 + K_B P_B} \quad (2.34)$$

ถ้าอัตราเร็วปฏิกิริยาแปรตรงกับผลคูณระหว่างโมเลกุลสาร A และสาร B
ที่ถูกดูดซับ และจุดที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยากระจายแบบปกติแล้ว

$$-r = \frac{k_S K_A P_A K_B P_B}{(1 + K_A P_A)(1 + K_B P_B)} \quad (2.35)$$

ลักษณะปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นตั้งนี้มีน้อยกว่ากรณีเกิดการแข่งขันการดูดซับ ณ จุดที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยาอันเดียวกัน แต่ก็มีบางปฏิกิริยาแสดงลักษณะว่าเกิดการดูดซับทั้งสองลักษณะพร้อมกัน (11)

2.4.2.2 แบบจำลองกลไกของรีเดียม (Rideal model)

ปี 1939 รีเดียมได้เสนอกฎเกณฑ์ปฏิกิริยาว่า ปฏิกิริยาบางชนิดอาจเกิดขึ้นได้โดยการทำปฏิกิริยาระหว่าง โมเลกุลของสารตั้งต้นที่อยู่ในกาซเฟส กับอะตอมหรือโมเลกุลของอีกสารตั้งต้นหนึ่ง หรือชนิดเดียวกัน ขณะถูกดูดซับทำปฏิกิริยากัน โมเลกุลจากกาซเฟสอาจเข้าทำปฏิกิริยา โดยการชนหรือถูกดูดซับด้วยแรงแวนเดอวาล์บผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาที่มีกลไกลักษณะนี้บางครั้งอาจเรียกว่าเป็นแบบแลงเมียร์-รีเดียม (Langmuir-Rideal) , รีเดียม (Rideal) หรือรีเดียม-ไฮเล (Rideal-Eley) มีปฏิกิริยาเพียงไม่กี่ชนิดที่มีกลไกลักษณะดังกล่าว ได้แก่ ปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอธิลีน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเงิน ปฏิกิริยาไฮโดรเจเนชันเอธิลีน โดยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (11)

ตามกลไกของรีเดียมนี้สมมติฐานอย่างอื่นยังคงเป็นไปตามสมมติฐานของแลงเมียร์-ไฮเซนวูด พิจารณาปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุล B ที่ถูกดูดซับกับโมเลกุล A ที่อยู่ในกาซเฟส สมการอัตราเร็วจะเป็น

$$-r = k_s' \theta_B \cdot P_A \quad (2.36)$$

ในพื้นที่ให้ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเป็นสาร C และทั้ง A, B, C ถูกดูดซับได้หมด ดังนั้นจะได้ว่า θ_B มีค่าตามสมการ (2.18) สมการ (2.36) จะกลายเป็น

$$-r = \frac{k_s' K_B P_B P_A}{(1 + K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C)} \quad (2.37)$$

2.4.2.3 แบบจำลองกลไกที่ปฏิกิริยาถูกดูดซับเป็นปฏิกิริยาควบคุม (adsorption control)

กรณีปฏิกิริยาถูกควบคุมด้วยปฏิกิริยาการดูดซับสารตั้งต้น อัตราเร็วปฏิกิริยารวมจะมีค่าเท่ากับอัตราการดูดซับสารตั้งต้น สมการที่นิยมใช้อธิบายอัตราการดูดซับแบบเคมี คือสมการอีโลวิช (Elovich equation) ดังสมการ

$$\frac{dn_i}{dt} = a \exp(-\alpha\theta/RT) \quad (2.38)$$

เมื่อ a เป็นค่าคงที่ α เป็นเทอม แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานกระตุ้นกับสัดส่วนการดูดซับสารบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ตามสมการ

$$E_a = (E_a)_0 + \alpha\theta$$

สมมติฐานของสมการนี้คำนึงถึงความจริงที่ว่า พลังงานการดูดซับสารลดลง ขณะสัดส่วนการดูดซับสารเพิ่มขึ้น รายละเอียดการใช้งานสมการนี้ เพื่อหาแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ ในที่นี้ไม่กล่าวถึง ผู้สนใจหาอ่านได้ตามเอกสารอ้างอิงที่ให้ไว้ (16)

2.4.2.4 พลังงานกระตุ้นปรากฏ (apparent activation energies)

เป็นที่เข้าใจกันดีว่าพลังงานกระตุ้นหาได้จากการหาค่าความชัน จากกราฟความสัมพันธ์แบบอาเรเนเนียส คือกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าฟังก์ชันลอการิทึมของอัตราเร็วปฏิกิริยา กับส่วนกลับอุณหภูมิ ถ้าสมการอัตราเร็วปฏิกิริยามีความยุ่งยากดังสมการ (2.23) และสมการ (2.26) พลังงานกระตุ้นที่หาได้จะไม่ใช่ค่าพลังงานกระตุ้นของค่าคงที่สมการอัตราเร็วปฏิกิริยา แต่จะเป็นผลรวมค่าพลังงานกระตุ้นที่มาจากค่าคงที่อื่นในสมการอัตราเร็วปฏิกิริยาดังกล่าว พลังงานกระตุ้นเช่นนี้เรียกว่า "พลังงานกระตุ้นปรากฏ" ตัวอย่างเช่น กรณีข้อ ก. ในหัวข้อ 2.4 ที่สัดส่วนการดูดซับน้อยๆ สมการอัตราเร็วจะกลายเป็น

$$-r = k_s K_A P_A \quad (2.39)$$

ดังนั้นค่าคงที่ของปฏิกิริยาจะกลายเป็น $k_{\text{exp}} = k_s K_A$ เมื่อ k_s เป็นค่าคงที่ของปฏิกิริยาบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งถือว่าเป็นไปตามความสัมพันธ์แบบอาเรเนเนียส K_A คือ ค่าคงที่สมดุล ของการดูดซับซึ่งจะมีค่าลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิตามตัวคูณ $\exp(\lambda/RT)$ เมื่อ λ คือความร้อนของการดูดซับ และถือว่าไม่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ (การดูดซับเช่นปฏิกิริยาคายความร้อน λ จะมีค่าเป็นบวก) ผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าคงที่ของสมการอัตราเร็วปฏิกิริยาที่สังเกตได้จะกลายเป็น

$$k_{\text{exp}} = A e^{-(E_s - \lambda)/RT} \quad (2.40)$$

พลังงานกระตุ้นปรากฏ E_a ก็จะมีค่าเท่ากับ $E_s - \lambda$ เพราะว่า E_s และ λ ปกติจะมีค่าเป็นบวกเสมอ ดังนั้น E_a ก็จะมีค่าน้อยกว่า E_s ซึ่งก็คือค่าพลังงานกระตุ้นแท้จริงของสมการอัตราเร็ว

กรณีข้อ ข. ในหัวข้อ 2.4 ถ้าสาร C ถูกดูดซับอย่างมากเพียงสารเดียว สมการอัตราเร็วปฏิกิริยา ตามรูปสมการ (2.23) จะลดรูปกลายเป็น

$$-r = \frac{k_s K_A P_A}{(K_C P_C)^2} \quad (2.41)$$

และค่าพลังงานกระตุ้นปรากฏ E_a จะมีค่า

$$-E_a = -E_s + \lambda_A - 2\lambda_C \quad (2.42)$$

เมื่อ λ_A, λ_C คือ ความร้อนของการดูดซับแบบเต็มของสาร A และ C ตามลำดับปกติจะมีค่าเป็นบวก

พิจารณาปฏิกิริยาโมเลกุลคู่ ในหัวข้อ 2.4 ข้อ ค. เมื่อผลิตภัณฑ์ถูกดูดซับน้อยมาก สมการอัตราเร็วปฏิกิริยากลายเป็น

$$-r = \frac{k_s K_A K_B P_A P_B}{(1 + K_A P_A + K_B P_B)^2} \quad (2.43)$$

พิจารณาค่าพลังงานกระตุ้นปรากฏ, E_a , แต่ละกรณีย่อยดังนี้

- ถ้า A และ B ถูกดูดซับน้อยมาก สมการ (2.43) กลายเป็น

$$-r = k_s K_A K_B P_A P_B \quad (2.44)$$

$$-E_a = E_s + \lambda_A + \lambda_B \quad (2.45)$$

- ถ้า A ถูกดูดซับน้อยมาก, B ถูกดูดซับอย่างมาก

$$-r = \frac{k_s K_A P_A}{K_B P_B} \quad (2.46)$$

$$-E_a = E_s + \lambda_A - \lambda_B \quad (2.47)$$

- ถ้า A และ B ถูกดูดซับน้อย และมีสาร X ถูกดูดซับอย่างมาก

$$-r = \frac{k_s K_A K_B P_A P_B}{(K_X P_X)^2} \quad (2.48)$$

$$-E_a = -E_s + \lambda_A + \lambda_B - 2\lambda_X \quad (2.49)$$

จากกรณีย่อยสุดท้าย จะพบว่า ถ้าในระบบมีสาร X อยู่ด้วยและสามารถถูกดูดซับได้ อย่างดี ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว ค่าพลังงานกระตุ้นปรากฏจะมีค่าเพิ่มขึ้น และถ้าเราย้อนกลับไปพิจารณาสมการอัตราเร็วปฏิกิริยาที่มีความยุ่งยากมาก และไม่สามารถจะลดรูปของสมการให้อยู่ในรูปของสมการยกกำลังได้แล้ว ค่าพลังงานกระตุ้นที่ปรากฏย่อมจะเปลี่ยนไปตามค่า E_u และ λ ตามลักษณะของสมการ และย่อมเปลี่ยนแปลงไปตามองค์ประกอบของกาชด้วย

จากแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ดังได้กล่าวมาแล้ว จะพบว่า สมการอัตราเร็วปฏิกิริยาสามารถเขียนให้อยู่ในรูปทั่วๆ ไปได้ดังสมการ

$$-r = \frac{(\text{เทอมทางจลนพลศาสตร์})(\text{เทอมความต่างศักย์})}{(\text{เทอมการดูดซับ})^n} \quad (2.50)$$

เมื่อ n คือค่าคงที่ ผู้เสนอแนวความคิดดังแสดงในสมการ (2.50) นี้คือ Yang และ Hougen (17) ตามแบบจำลองกลไกของแลงเมียร์-ไฮเซนวูดแล้ว เทอมการดูดซับอยู่ในรูปทั่วๆ ไปเป็น

$$[1 + K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C + \dots + K_I P_I]^n$$

และเทอมความต่างศักย์ ก็คือค่าความดันย่อยของกาชต่างๆ นั้นเอง นอกจากแบบจำลองกลไกดังได้กล่าวมาแล้ว ยังมีแบบจำลองกลไกแบบต่างๆ อีกมากมาย ซึ่งได้รวบรวมเอาไว้ในหนังสือ ของ Smith (12), Carberry (13), Thomas & Thomas (14) หรือในหนังสือของ Hougen และ Watson (18) ซึ่งได้รวบรวมแบบกลไกต่างๆ ที่เป็นไปได้ และมีผู้นิยมอ้างถึงพอสมควร หรือในหนังสือของ Szabo' และ Kollon' (19) ได้รวบรวมเสนอกลไกที่เป็นไปได้ ของปฏิกิริยาเคมีแบบต่างๆ ผู้สนใจสามารถหาอ่านได้ แบบจำลองต่างๆ ดังในหนังสือที่กล่าวมานี้ รูปสมการอัตราเร็วก็ยังคงมีลักษณะคล้ายกับสมการ (2.50) หรือคล้ายกับแบบจำลองดังได้กล่าวมาแล้ว

บางครั้งสมการอัตราเร็วรูปเดียวกันอาจมาจากกลไกที่แตกต่างกัน ค่าคงที่ในสมการ ก็จะมีค่าความหมายแตกต่างกัน ขึ้นอยู่กับข้อสมมติฐานของแต่ละกลไก การเปรียบเทียบสมการอัตราเร็ว กับผลการทดลองกระทำได้หลายวิธีการ ขึ้นอยู่กับรูปสมการอัตราเร็วปฏิกิริยา และข้อมูลที่น่าเสนอ การเลือกกลไกหรือสมการอัตราเร็วที่เป็นไปได้จะเริ่มต้นด้วยวิธีการหาว่า สารไหนอาจจะเป็นสารตั้งต้น หรือสารผลิตภัณฑ์ที่มีผลต่ออัตราเร็วปฏิกิริยา เมื่อความเข้มข้นสารนั้นๆ เปลี่ยนแปลง

จากความเป็นจริงที่ว่า มีแบบจำลองกลไกที่เสนอขึ้นมาทั้งหลาย แบบ แต่ละแบบอาจให้รูปสมการอัตราเร็วปฏิกิริยามากกว่าหนึ่งสมการ ที่สามารถนำมาเปรียบเทียบกับผลการทดลองได้ ผู้ทำการทดลองอาจสรุปว่า กลไกที่แท้จริงของปฏิกิริยาคือกลไกที่แบบจำลองคณิตศาสตร์ให้ผลใกล้เคียงกับข้อมูลการทดลองมากที่สุด การสรุปเช่นนี้อาจมีความผิดพลาดเกิดขึ้นได้ บางกลไกที่มีความยุ่งยาก เช่นปฏิกิริยาผันกลับได้จะทำให้ได้รูปสมการอัตราเร็วปฏิกิริยาที่มีค่าคงที่รับค่าได้ (11) การปรับค่าคงที่อาจทำให้สมการ เปลี่ยนแปลงให้ผลเปรียบเทียบกับข้อมูลการทดลองได้ดี ซึ่งกลไกที่ได้ อาจจะไม่ใช่กลไกที่แท้จริง

การนำสมการอัตราเร็วปฏิกิริยาที่ได้จากห้องปฏิบัติการไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรม ต้องกระทำด้วยความระมัดระวัง แม้ว่าสภาวะของปฏิกิริยาเหมือนกัน รูปสมการอัตราเร็วปฏิกิริยาอาจเปลี่ยนแปลงตามคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่นคุณสมบัติการดูดซับสารต่างๆ เปลี่ยนแปลงไป และบางครั้งการทดสอบปฏิกิริยาในสภาวะการใช้งานในอุตสาหกรรมที่เกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว อาจทำให้มีความผิดพลาดในข้อมูลการทดลอง ส่งผลให้มีความผิดพลาดในรูปสมการอัตราเร็วปฏิกิริยาด้วย สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณสมบัติดี และใช้ในปฏิกิริยาต่างๆ เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนซับพอร์ตที่ใช้ในปฏิกิริยาไฮโดร เจเนชันแบบจำลองคณิตศาสตร์ทางจลนพลศาสตร์ที่มีการจลลิสสิทธิ์ไว้ มีประโยชน์อย่างมากในการ เริ่มต้นหาแบบจำลองใหม่

ในแบบจำลองของแลงเมียร์-ไฮเซนวูด ซึ่งมีค่าคงที่ของการดูดซับ อาจเป็นไปได้ที่จะทำนายลักษณะทางจลนพลศาสตร์ โดยใช้ค่าคงที่สมดุลของการดูดซับ ที่ได้จากกรณีไม่มีปฏิกิริยา เพราะในสภาวะมีปฏิกิริยาเกิดขึ้นโมเลกุลขณะถูกดูดซับบางส่วนเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยา ด้วยสามัญสำนึกพื้นฐาน โมเลกุลที่ถูกดูดซับอย่างมาก ความแข็งแรงของพันธะการดูดซับอาจจะมากจนโมเลกุลหรืออะตอมนั้นไม่สามารถทำปฏิกิริยาต่อไปได้ และกลายเป็นว่า เป็นการทำลายความว่องไวในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา กรณีมีความยุ่งยากมากมายการเสนอความสัมพันธ์อย่างง่ายตามแบบแลงเมียร์-ไฮเซนวูด ก็มีประโยชน์ในการจัดเก็บข้อมูล และอาจให้ข้อเสนอแนะทางกายภาพ ซึ่งสามารถชี้แนะการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น