



Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione  
Insegnamento di **Chimica Generale**  
083424 - CCS *CHI* e *MAT*

 POLITECNICO DI MILANO



# Cinetica Chimica – Catalisi (cap. 14)

Prof. Attilio Citterio

Dipartimento CMIC “Giulio Natta”

<http://iscamap.chem.polimi.it/citterio/it/education/general-chemistry-lessons/>



La termodinamica fornisce informazioni sulle proprietà del sistema chimico all'equilibrio, ma non dice nulla sul tempo necessario a raggiungere tale stato (velocità di reazione).

La velocità di reazione è l'oggetto della cinetica chimica.

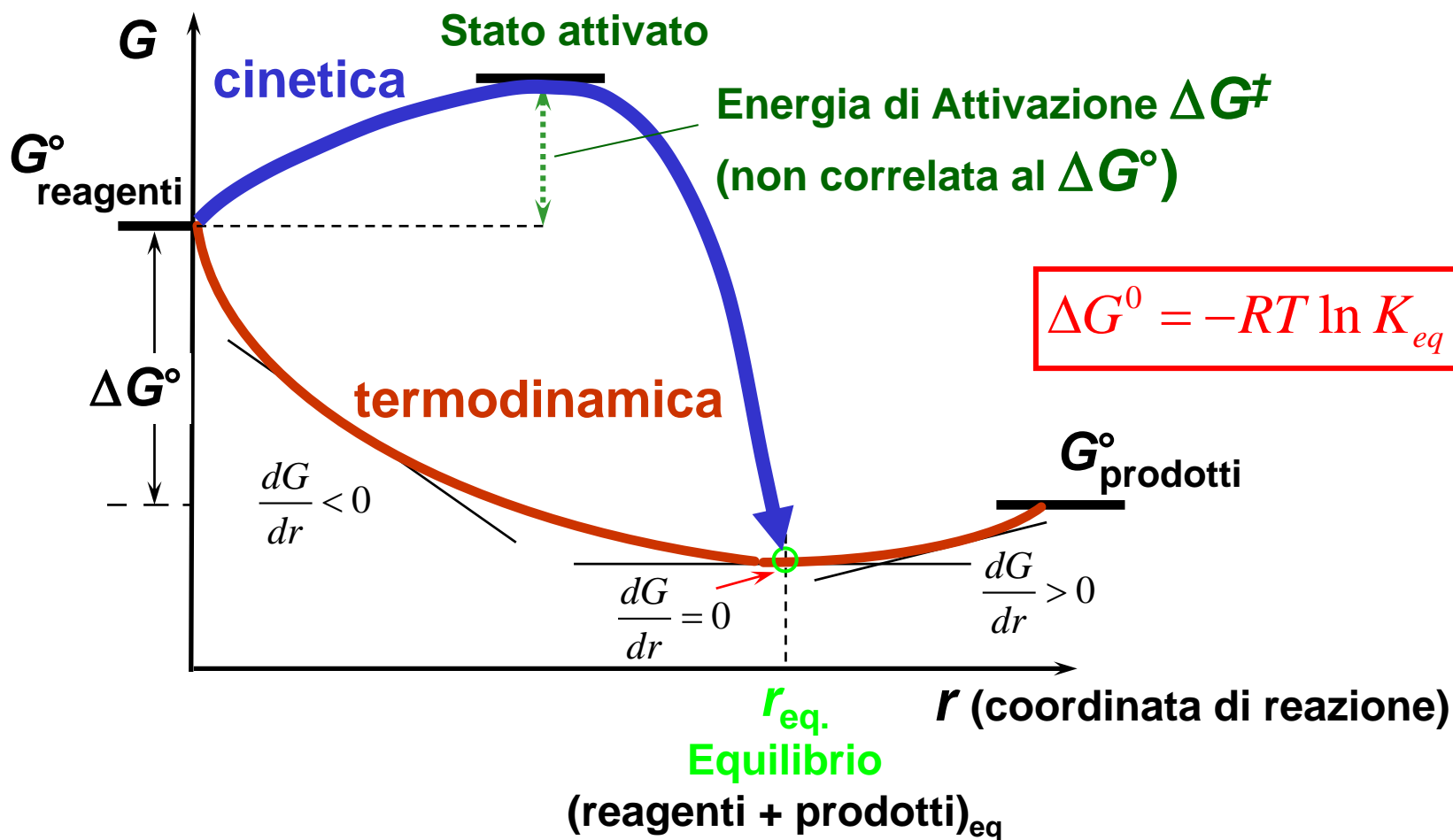
$$\text{Velocità : } v = f(\text{Concentrazione}) = \frac{d[C]}{dt}$$

$[C]$  (o  $c$ ) è la concentrazione del prodotto  $C$ ;  $t$  è il tempo

La velocità di una reazione dipende dall'entità della barriera di attivazione  $\Delta G_{tr}^\ddagger$ :



# Il Reale Cammino di Reazione



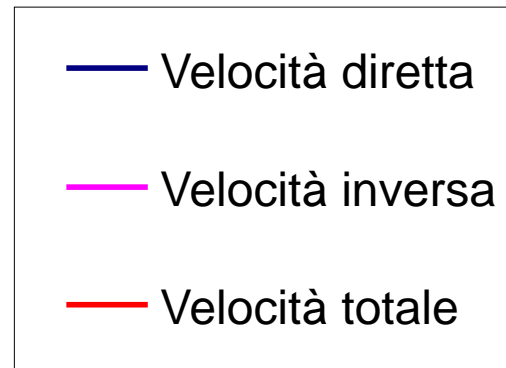
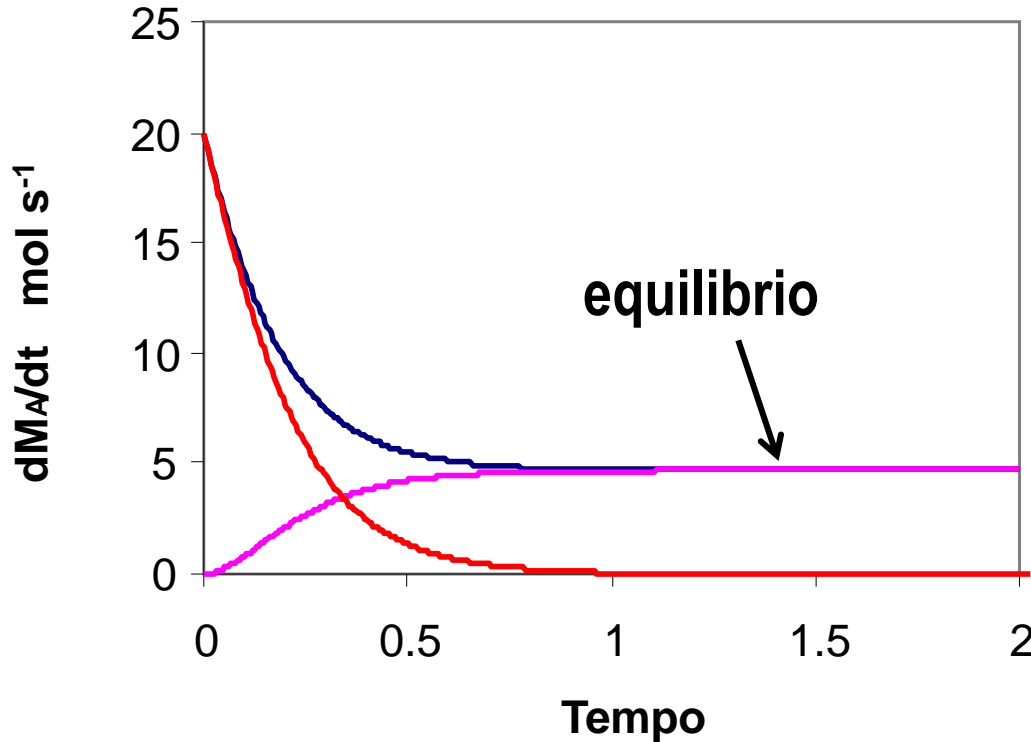


## Cinetica di Reazioni Reversibili (cont.)

Stessa semplice reazione

All'equilibrio, la reazione continua a procedere ma la velocità diretta = velocità inversa

La velocità netta (complessiva) = 0



# Cinetica di Reazione

Si consideri la semplice reazione in soluzione:  $A \rightleftharpoons B$

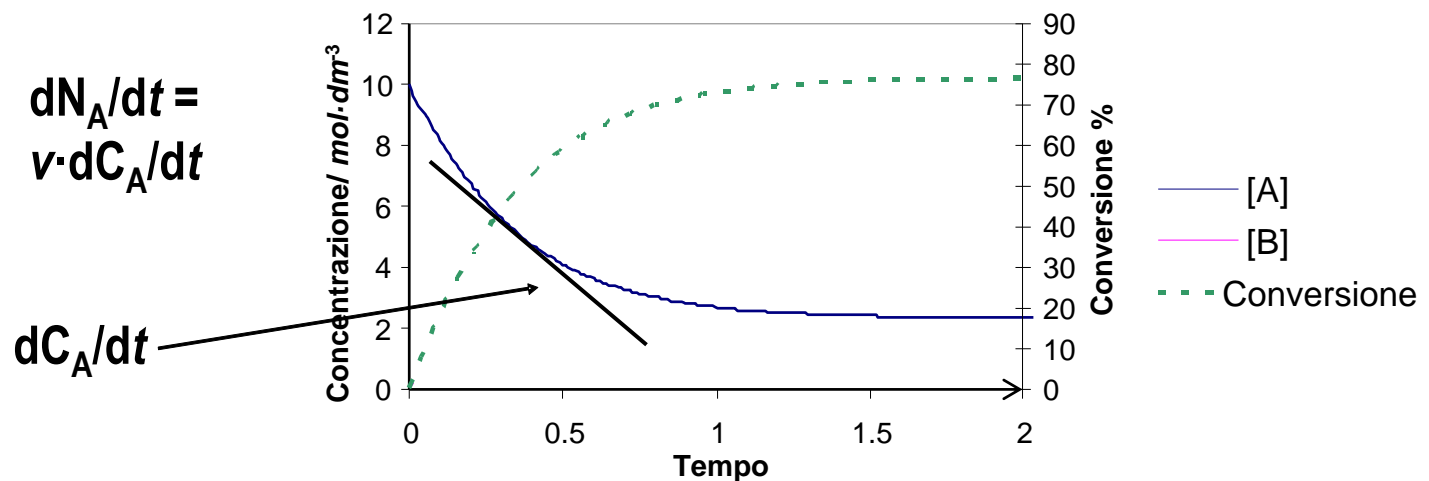
La concentrazione di A ( $C_A$ ) diminuisce col tempo e la concentrazione di B ( $C_B$ ) aumenta col tempo fino al raggiungimento dell'equilibrio.

La cinetica di reazione descrive quanto veloce procede la reazione.

I gradienti danno la velocità netta di perdita di A e la velocità netta di formazione di B a quel tempo

- Vari modi di esprimere la velocità complessiva di reazione ( $M \cdot s^{-1}$ )

Le reazioni possono procedere più spedite con un catalizzatore ma il punto di equilibrio non varia.



## Velocità di Reazione

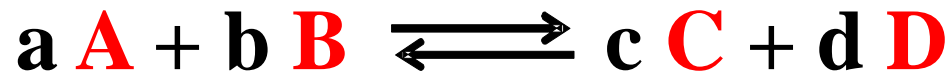
La velocità di variazione della quantità di un reagente o prodotto ( $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ )  
 Per lavoro a volume costante, si può usare le unità intensive quali  
 velocità di variazione della concentrazione ( $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ ) o pressione  
 parziale ( $\text{bar}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Si può definire la velocità in termini di qualsiasi  
 reagente o prodotto ma si deve tener conto della stechiometria.

Esempio 1:



$$\text{vel. reazione} = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_B}{dt}$$

Esempio 2:



$$\text{vel. reazione} = -\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt} = +\frac{1}{c} \frac{dC_C}{dt} = +\frac{1}{d} \frac{dC_D}{dt}$$

## Legge Cinetica e Ordine di Reazione

Le velocità di reazione normalmente dipendono dalle concentrazioni o pressione dei reagenti.

Si consideri la reazione  $\mathbf{A + 2 B \rightleftharpoons C + 2D}$

La legge empirica di reazione si trova con esperimenti essere:

$$\text{velocità di reazione } v_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A^x C_B^y$$

- $k$  è la costante cinetica di reazione. Le sue unità dipendono dall'ordine complessivo.
- La reazione è di ordine  $x$  rispetto al reagente A e di ordine  $y$  rispetto al reagente B. Se  $x=1$  o  $2$  allora si dice che sono del 1° ordine o del 2° ordine rispetto ad A.
- L'ordine di reazione complessivo è  $x + y$ .
- L'ordine di reazione è una classificazione conveniente. Si possono avere valori negativi. Spesso inoltre non sono numeri interi. Anche i prodotti possono essere implicati.



# Dipendenza della Costante di Velocità dalla Temperatura: Legge di Arrhenius

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

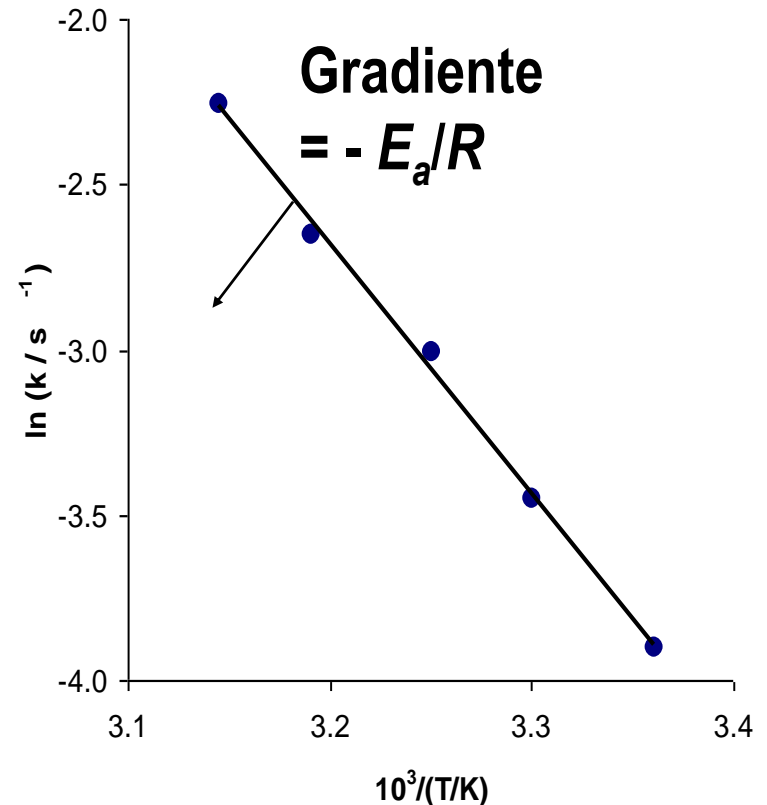
Da cui

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

$A$  = fattore pre-esponenziale

$E_a$  = energia di attivazione / J

$T$  = temperatura assoluta / K





## Meccanismo di Reazione

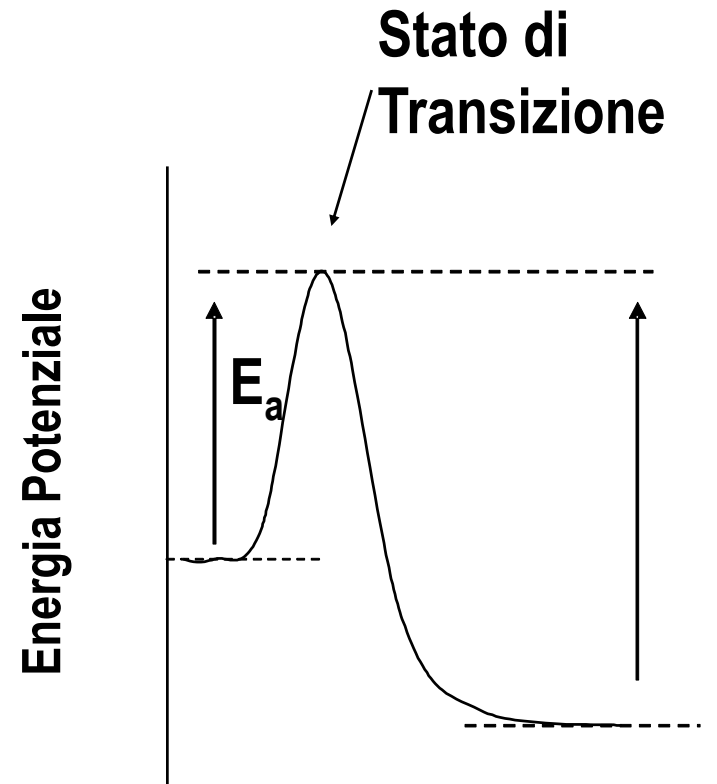
Il **meccanismo di reazione** descrive la natura del cammino di reazione.

Teoria del complesso attivato : i reagenti in un stadio della reazione vengono a contatto in una struttura compatta di energia più elevata. Il massimo si chiama **stato di transizione** e la differenza dallo stato di partenza e detta **energia di attivazione  $E_a$**  dello stadio di reazione.

Si noti che lo stadio inverso ha anch'esso una energia di attivazione, in questo caso superiore a quella diretta.

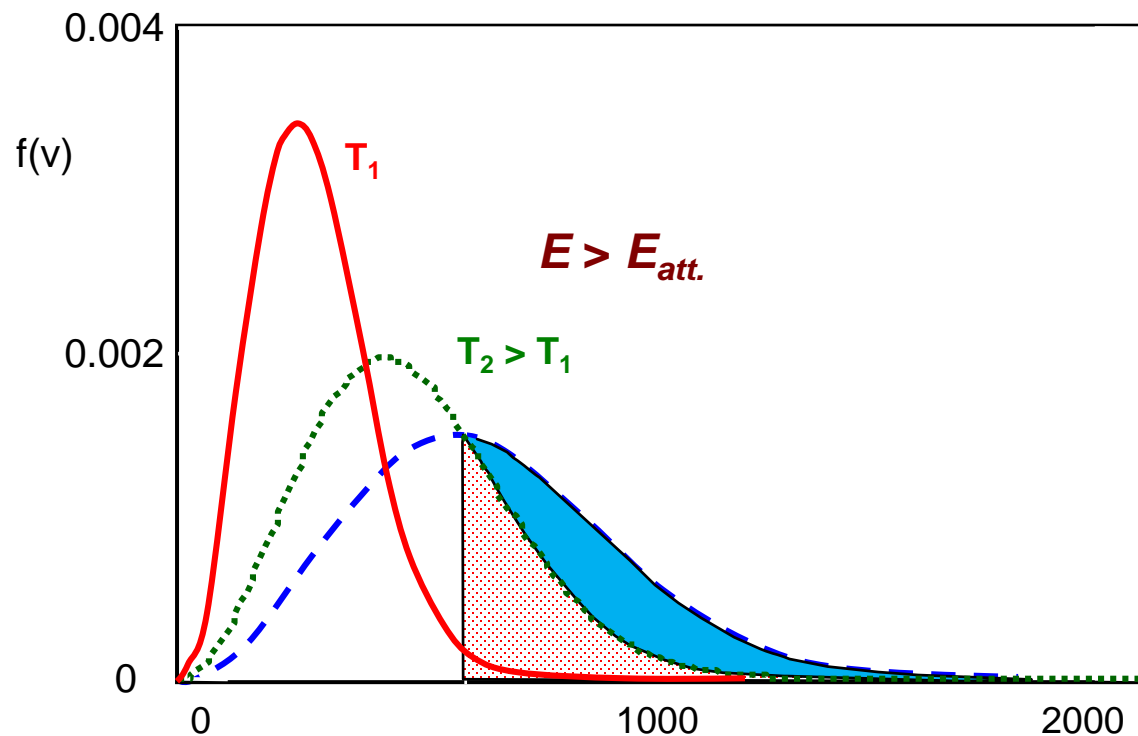
La **molecolarità** di uno stadio di reazione è il numero di molecole che si incontrano per reagire in quello stadio

- non lo stesso dell'ordine di reazione.





### Distribuzione Energia nelle collisioni (funzione di T)



Distribuzione M-B

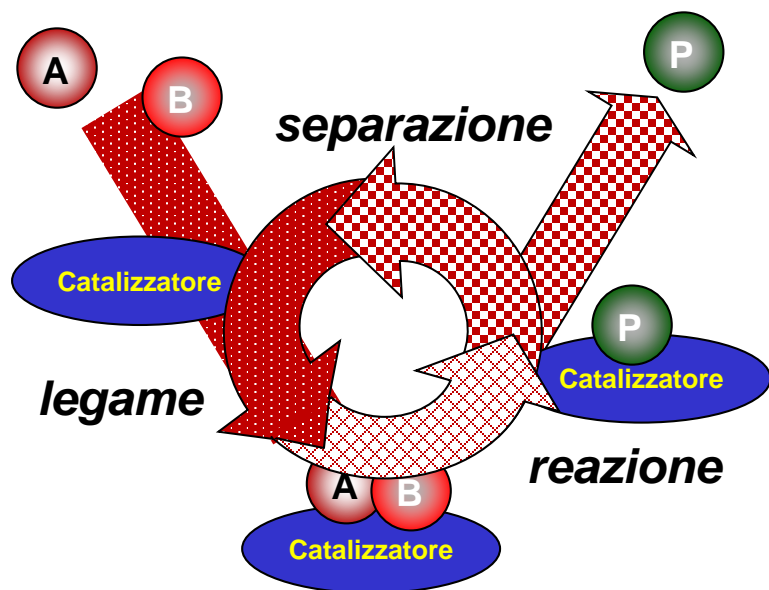
$$f(u) = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} u^2 \exp(-mu^2 / 2kT)$$



Un catalizzatore accelera una reazione chimica :

Forma dei legami con le molecole dei reattivi, li lascia reagire per formare un prodotto, che si stacca, lasciando il catalizzatore inalterato per una nuova reazione.

→ **nozione di reazione catalitica = ciclo**

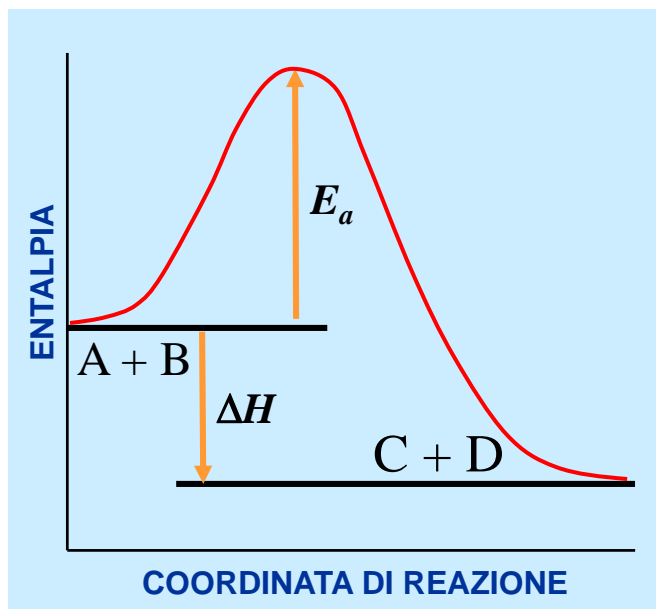


In termini generali :

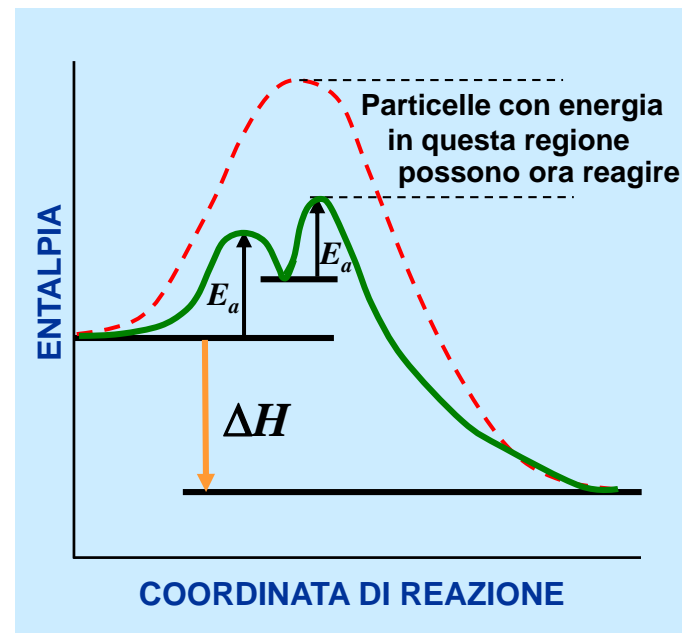
- 1- legame di 2 molecole A e B con il catalizzatore,
- 2- A e B reagiscono e danno P, legato al catalizzatore,
- 3- P si stacca dal catalizzatore, liberandolo per un nuovo ciclo



# Catalisi nelle Reazioni Chimiche



SENZA CATALIZZATORE



CON CATALIZZATORE

$\Delta\Delta G_{\text{cat}}^\ddagger$  (riduzione in  $\Delta G^\ddagger$  da parte del catalizzatore)

## Esempio di Reazione Catalizzata

Composti chimici apparentemente estranei alla reazione in esame (non intervengono cioè nella stechiometria complessiva della reazione) ma che modificano la velocità di reazione. In molti casi è possibile recuperarli alla fine della reazione inalterati.

**Catalizzatori positivi** : aumentano la velocità

**Catalizzatori negativi** : abbassano la velocità (in realtà eliminano Cat. positivi)

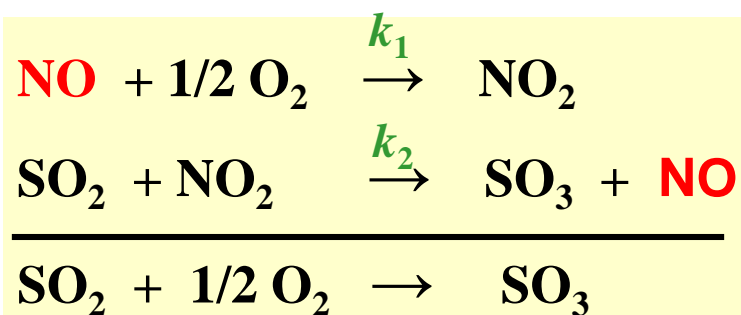


$$\Delta G^\circ = -70.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$E_{\text{att.}} = 162 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$E_{\text{att.}} (\text{NO}) = 104 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

### Catalisi omogenea gassosa





- Numero di volte che la reazione catalitica complessiva avviene per sito catalitico e per unità di tempo per un determinato insieme di condizioni di reazione :
  - Temperatura
  - Pressione o concentrazione
  - Rapporto dei reagenti
  - Grado di avanzamento della reazione
- ***TOF*** = numero di molecole di un dato prodotto/(numero di siti attivi)/tempo

o anche

- $TOF = \frac{dn}{dt} \cdot \frac{1}{S}$ , dove *S* è il numero di siti attivi

## Frequenza di Rigenerazione (TOF )

- Per catalisi omogenea – processi enzimatici: il numero di siti attivi è noto
- Per processi eterogenei – la determinazione del numero di siti attivi può essere difficile
- Perciò,  $S$  si può sostituire con  $A$  – l'area esposta del catalizzatore
- $TOF = \frac{dn}{dt} \cdot \frac{1}{A}$  – un limite inferiore della frequenza di rigenerazione
- Secondo IUPAC il  $TOF$  è espresso per unità di area totale
- N.B. – Il  $TOF$  è una velocità e non una costante di velocità, perciò bisogna specificare tutte le condizioni della reazione catalitica.



## Selettività di un Catalizzatore

Un catalizzatore è selettivo quando il prodotto desiderato è quello principale con pochissime quantità di prodotti secondari.

Gli enzimi sono selettivi perché sono specifici.

Altri parametri da considerare in catalisi sono:

- ✓ **interazione tra catalizzatore e substrato/intermedi/prodotti**: non deve essere troppo debole (no reazione) né troppo forte (inibizione o avvelenamento)
- ✓ **disattivazione del catalizzatore**: il catalizzatore diventa meno attivo man mano che la reazione procede. Il meccanismo è in genere molto complicato. La soluzione migliore è trovare un catalizzatore più stabile
- ✓ **degradazione termica del catalizzatore**: fenomeno comune per catalizzatore eterogeneo (per es. solido). Per effetto della temperatura si hanno variazioni nella porosità, le dimensioni e la forma dei cristalli.
- ✓ **inibizione del catalizzatore**: l'inibitore può essere competitivo o non competitivo.
- ✓ **avvelenamento del catalizzatore**: inibitore è legato irreversibilmente al catalizzatore. In catalisi eterogenea il catalizzatore viene rigenerato comunemente per calcinazione.





Se

- $A \rightarrow B$  e la velocità di reazione è  $k_1$
- e simultaneamente
- $A \rightarrow C$  e la velocità di reazione è  $k_2$
- Allora la selettività rispetto al prodotto B è

$$S = \frac{k_1}{k_2}$$

Se

- $A \rightarrow B$  e la velocità di reazione è  $k_1$
- e simultaneamente
- $A \rightarrow C$  e la velocità di reazione è  $k_2$
- Ma il prodotto B reagisce ulteriormente a dare C
- $B \rightarrow C$  e la velocità di reazione  $k_3$
- Allora la selettività rispetto al prodotto B è

$$S = \frac{k_1 - k_3}{k_1 + k_2}$$



- Particolarmente importante in sintesi organica

**Per esempio** – si può ottenere un'ampia gamma di prodotti a partire dal gas di sintesi (CO/H<sub>2</sub>) in dipendenza del catalizzatore impiegato:

- Metano (Ni/allumina)
- Metanolo (Cu/ZnO)
- Polietilene (Ru)
- Alcani (Fe, Co)
- Alcoli (Fe, Co)
- Alcheni (Fe, Co)
- Glicoli (composti del Rh)



- **Elementi o composti**

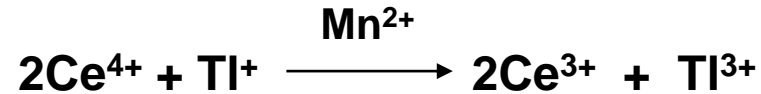
- Aggiunti in piccole quantità al catalizzatore principale
- Inattivi in una data reazione
- Migliorano le proprietà del catalizzatore
  - Attività
  - Selettività
  - Dispersione
  - Resistenza meccanica
  - Resistenza termica
  - Resistenza all'avvelenamento

**Se catalizzatore eterogeneo**

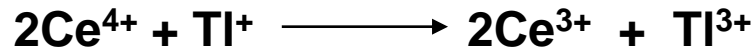
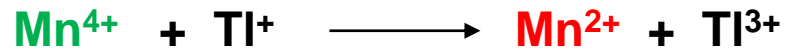
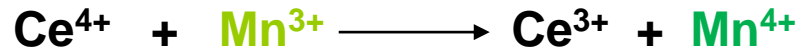
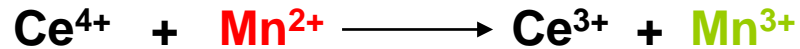


## Catalisi Omogenea

Reagenti e catalizzatori sono nella stessa fase.



Il meccanismo è dato dalla successione di questi stadi elementari





## Catalisi Omogenea (II)

**Vantaggi:** attività elevata, selettività modulabile (in funzione delle proprietà molecolari del catalizzatore).

**Svantaggi:** difficile recupero del catalizzatore dall'ambiente di reazione.  
Non si ricicla

- Spesso il catalizzatore omogeneo è un complesso organo-metallico.
- Lo sviluppo di tecniche avanzate come IR in situ e NMR (di vari nuclei) ha permesso lo studio delle cinetiche di reazione e degli intermedi di reazione in condizioni reali.
- Vari premi Nobel in chimica sono stati attribuiti per studi sulla catalisi omogenea: Noyori, Knowles, Sharpless (2001), Chauvin, Grubbs e Schrock (2005).

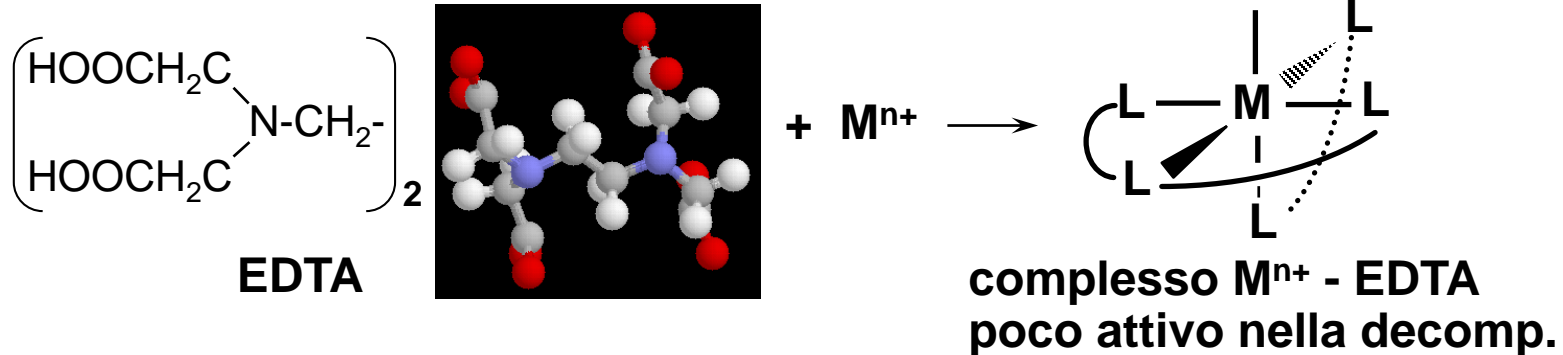
## Inibitori (o Catalizzatori Negativi)

### Riducono l'attività dei catalizzatori positivi

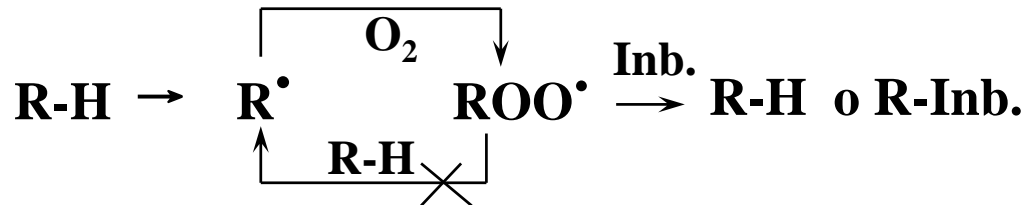
#### A) Eliminano i catalizzatori positivi (**Stabilizzanti - Veleni**)



catalizzata da ioni metallici



#### B) Interrompono le catene radicaliche (**Inibitori radicalici - Antiossidanti**)



**R-PhOH (vit. E)**  
**R<sub>2</sub>NH (ALS)**  
**Vitamina A e C**  
**tioli e solfuri**



## Cinetica delle Reazioni Catalizzate da Enzimi

Gli enzimi sono capaci di aumentare enormemente la velocità delle reazioni chimiche. Per esempio dec.  $\text{H}_2\text{O}_2$ :

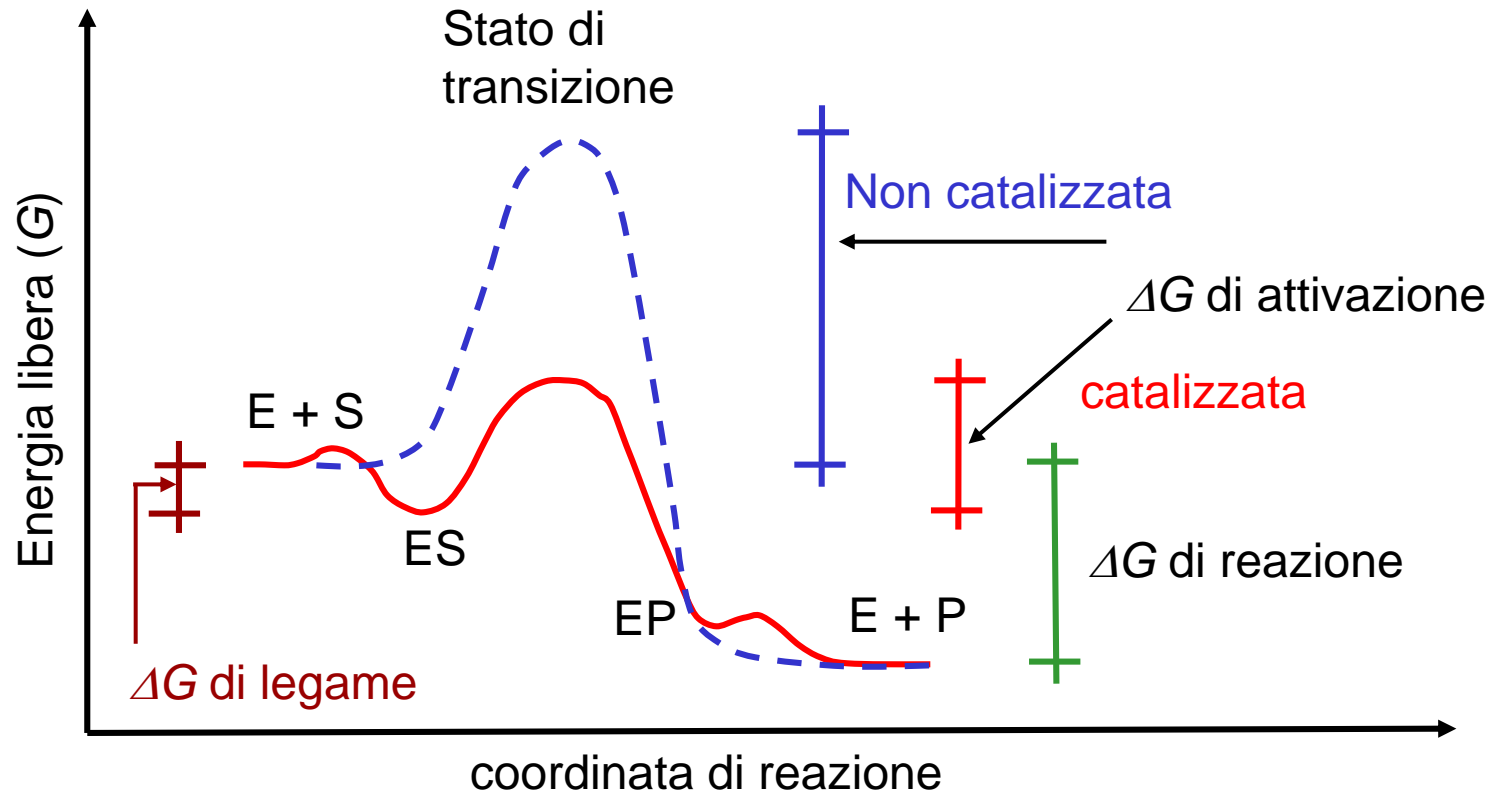


In presenza dell'enzima *catalasi* la velocità di disproporzione di  $\text{H}_2\text{O}_2$  aumenta di circa 15 ordini di grandezza.

Nella maggior parte delle reazioni enzimatiche l'azione catalitica consiste in una forte stabilizzazione dello stato di transizione a seguito di interazioni non covalenti.



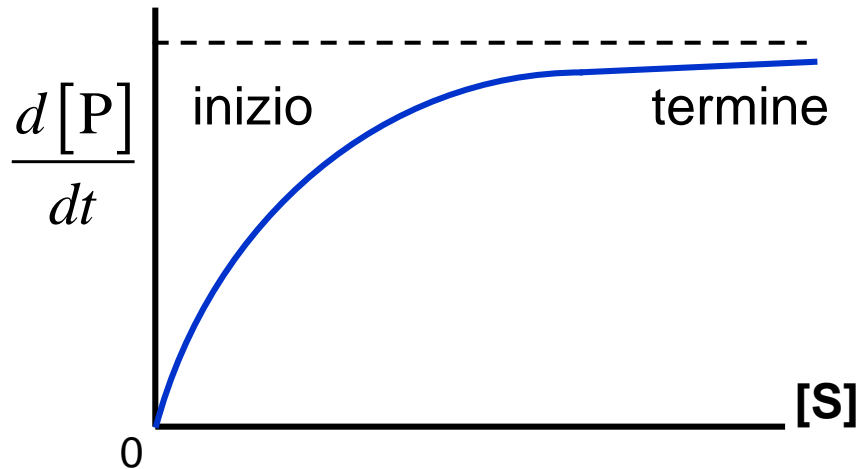
# Catalisi Enzimatica



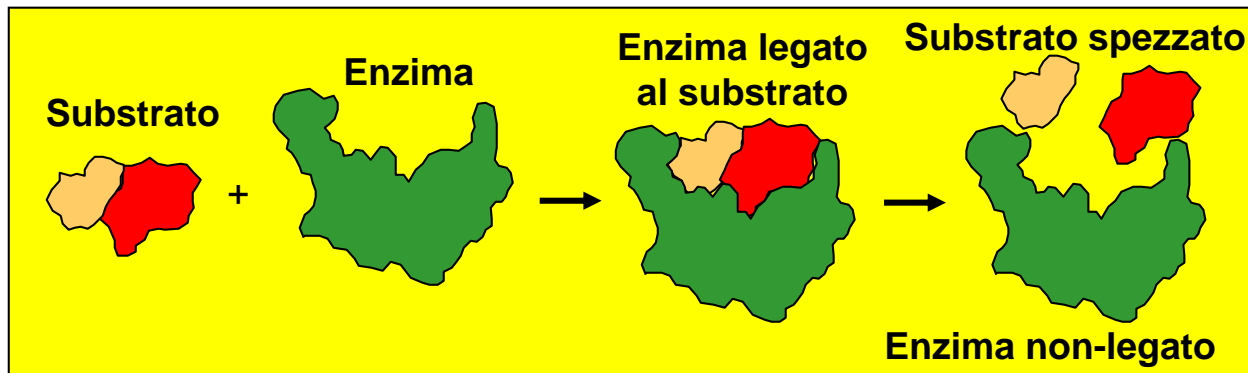




## Catalisi Enzimatica (II)

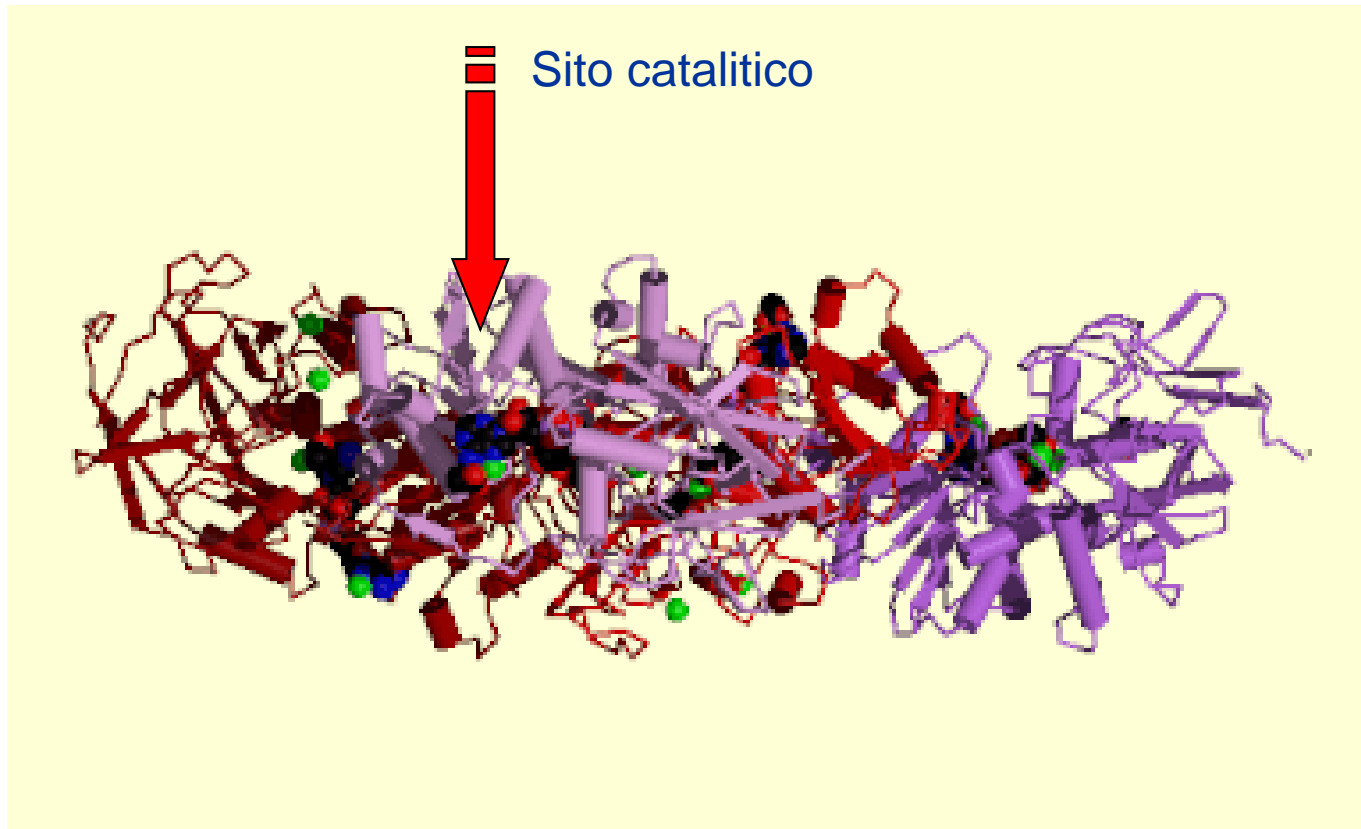


Dipendenza della velocità di una reazione enzimatica dalla concentrazione del substrato S. La linea tratteggiata corrisponde alla velocità raggiunta ad elevata  $[S]$





## Sito Catalitico dell'Enzima

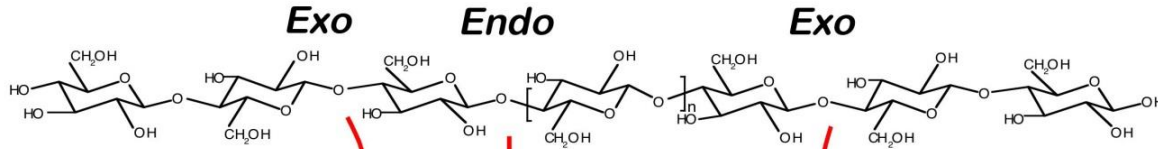


Struttura ai raggi X dell'enzima alcol deidrogenasi umana

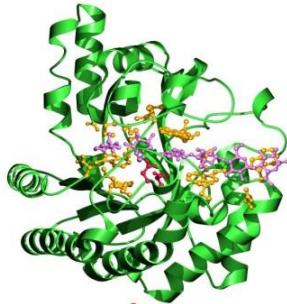


# Idrolisi della Cellulosa con Enzimi Cellulasi

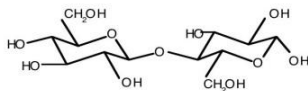
## Cellulasi



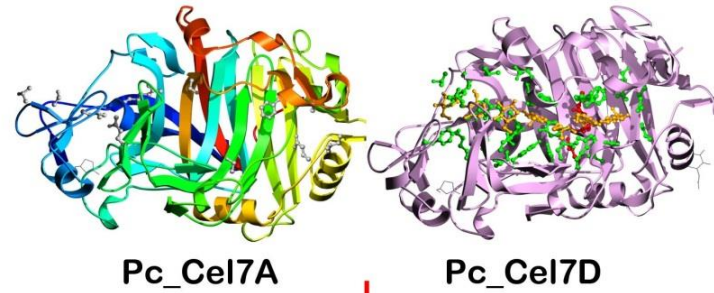
**Cellobioidrolasi**  
Agisce dal terminale non riducente  
E.g. *Piromyces* sp. E2 Cel6A



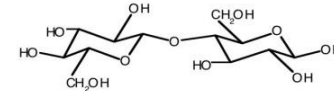
Prodotto - cellobiosio



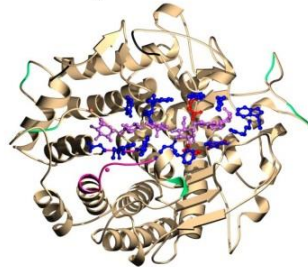
**Cellobioidrolasi**  
Agisce dal terminale riducente  
E.g. *Phanerochaete* Cel7s



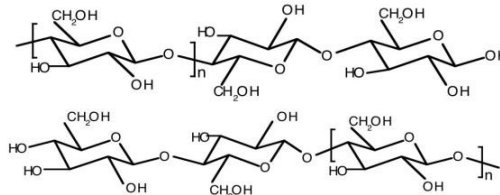
Prodotto - cellobiosio



**Endoglucanasi**  
Acting from the middle  
E.g. *Piromyces* E2 Cel9A



Prodotto - oligosaccaridi di  
Differenti dimensioni

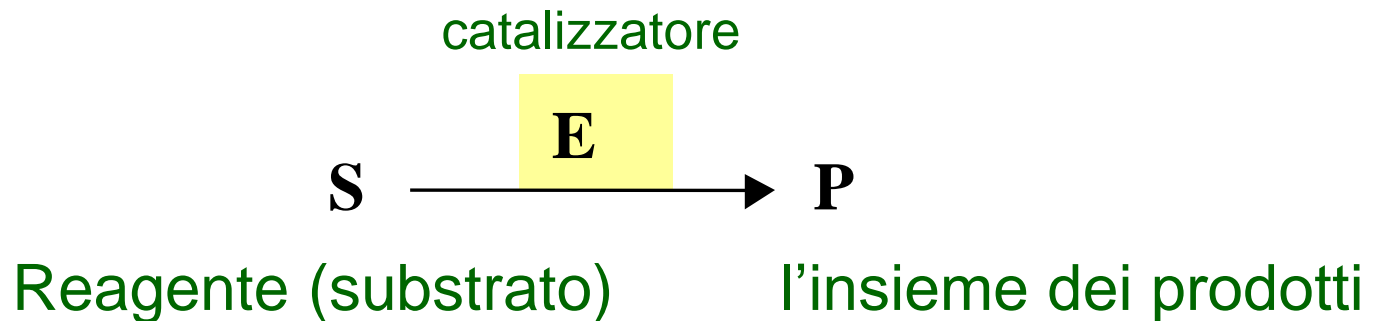




## Cinetica di Michaelis-Menten

La cinetica di una reazione enzimatica è di ordine complesso.

**Sistema :**





## Dati Sperimentali

1) La velocità di una reazione enzimatica è proporzionale alla concentrazione dell'enzima:  $v \propto [E]$

2) A basse concentrazioni di substrato la velocità è proporzionale alla concentrazione del substrato:

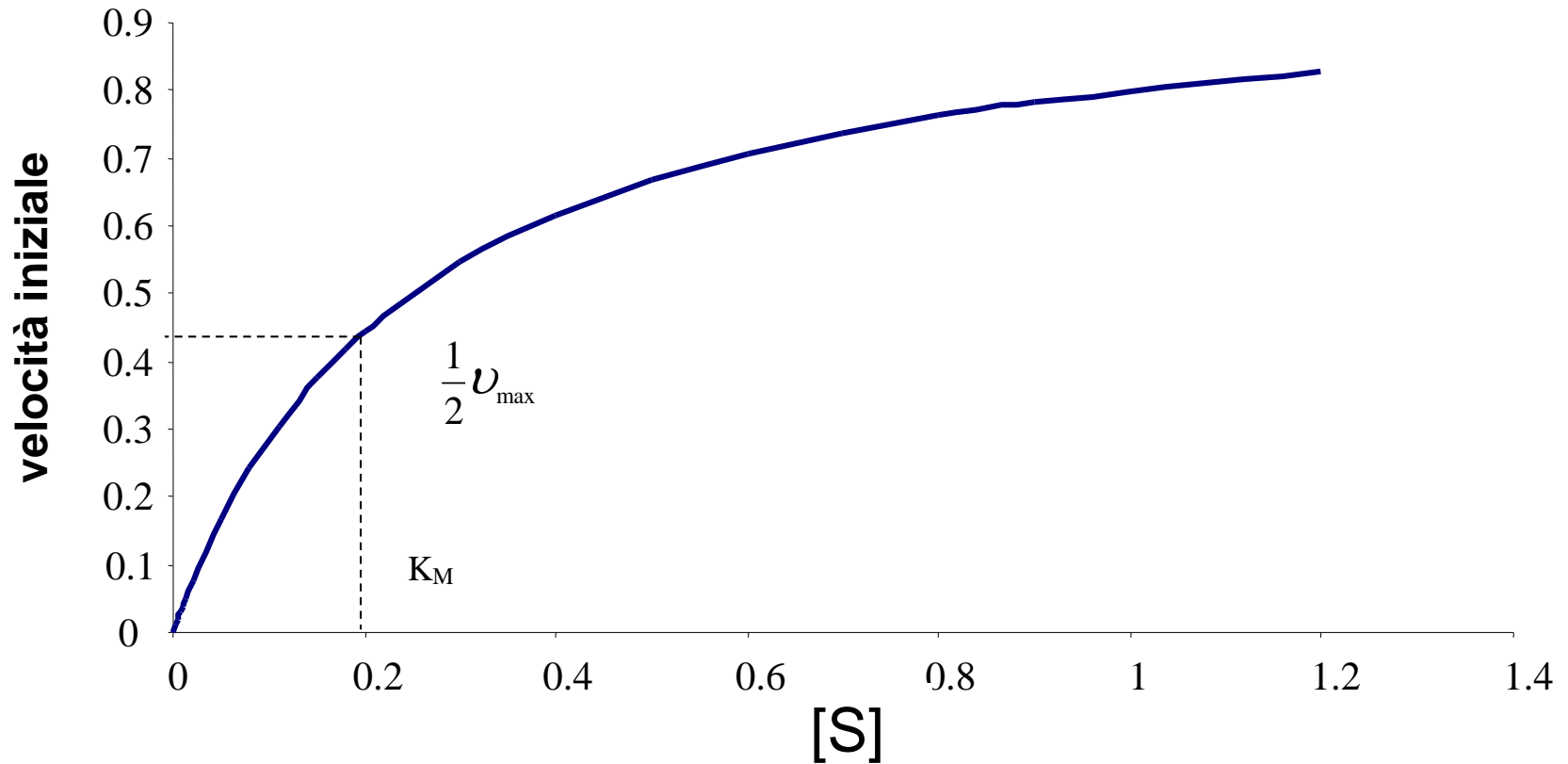
$$v = k [S]$$

3) Ad alte concentrazioni di substrato la velocità diventa indipendente dalla  $[S]$  e raggiunge il suo valore massimo.

$$v = v_{\max}$$



# Cinetica di tipo Michaelis-Menten





## Complesso ES

L'esperienza suggerisce la formazione di un complesso intermedio tra S e E (ES).

Ad alta [S] tutto l'E partecipa al complesso ES:  $v = v_{\max}$

Un aumento ulteriore di [S] non influenzerà più la velocità ( $v = v_{\max} = \text{cost.}$ ).

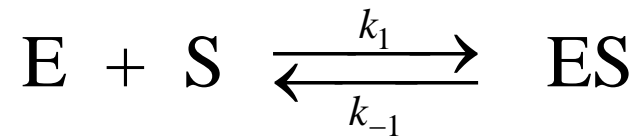
Definizione: la costante catalitica dell'enzima ( $k_{\text{cat}}$ ):

$$k_{\text{cat}} = \frac{v_{\max}}{[E_0]}$$

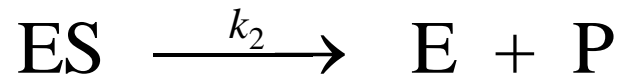
$[E_0]$  è la concentrazione totale dell'enzima.

## Cinetica di Michaelis-Menten a Due Stadi

1) Formazione di un complesso (ES) (stadio reversibile):



2) Formazione del prodotto e rigenerazione del catalizzatore:





## Cinetica di Michaelis-Menten a Due Stadi (II)

Complessivamente:

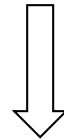


Il secondo stadio diventa anch'esso reversibile **a tempi lunghi**.

L'equilibrio del 1° stadio si stabilisce prima del 2° → **si trascura l'effetto della reazione opposta nel 2° stadio**.



$$v = k[A][B] = \frac{d[C]}{dt} = k^\# K^\# [A][B]$$

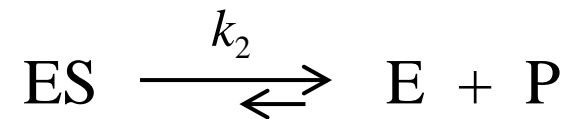


$$k = k^\# K^\#$$



## Velocità Iniziale

La cinetica di Michaelis-Menten si applica alla velocità iniziale ( $v_0$ ):



$$v_0 = \left( \frac{d[\text{P}]}{dt} \right)_{t=0} = k_2 [\text{ES}]$$

$$k_2 = k_{cat} = \frac{v_{\max}}{[\text{E}_0]}$$



L'approssimazione dello stato stazionario per la [ES] :

$$\frac{d[\text{ES}]}{dt} = 0 = k_1 [\text{E}][\text{S}] - k_{-1} [\text{ES}] - k_2 [\text{ES}]$$

$$k_1 [\text{E}][\text{S}] = (k_{-1} + k_2) [\text{ES}]$$

$$[\text{ES}] = \frac{k_1 [\text{E}][\text{S}]}{(k_{-1} + k_2)}$$



## Altre Considerazioni

I valori reali di  $[E]$  e  $[S]$  sono molto difficili da misurare. In realtà si conosce solo  $[E]_0$  e  $[S]_0$

$$[E]_0 = [E] + [ES] \Rightarrow [E] = [E]_0 - [ES]$$

La parte di  $S$  che è in forma  $ES$  è molto più piccola della concentrazione totale  $[S]_0$  :

$$[S]_0 = [S] + [ES] \approx [S]$$



$$[\text{ES}] = \frac{k_1 [\text{E}][\text{S}]}{(k_{-1} + k_2)}, \quad [\text{E}] = [\text{E}]_0 - [\text{ES}]$$

$$[\text{ES}] = \frac{k_1 ([\text{E}]_0 - [\text{ES}])[\text{S}]}{(k_{-1} + k_2)} \quad \longrightarrow \quad [\text{ES}] = \frac{[\text{E}]_0}{\left(1 + \frac{(k_{-1} + k_2)}{k_1[\text{S}]}\right)}$$

$$v_0 = \left( \frac{d[\text{P}]}{dt} \right)_{t=0} = k_2 [\text{ES}]$$

$$k_2 = k_{\text{cat}}$$



# Equazione di Michaelis-Menten

$$v_0 = k_2 [ES] = \frac{k_2 [E]_0}{\left(1 + \left(\frac{k_{-1} + k_2}{k_1}\right) \frac{1}{[S]}\right)} \longleftrightarrow v_0 = \frac{v_{\max}}{\left(1 + \frac{K_M}{[S]}\right)}$$

$$v_{\max} = k_{\text{cat}} [E]_0 = k_2 [E]_0 \quad K_M = \left(\frac{k_{-1} + k_2}{k_1}\right)$$

La costante di Michaelis  $K_M$  : legata alla stabilità di ES

## Equazione di Michaelis-Menten (II)

$$v_0 = \frac{v_{\max}}{\left(1 + \frac{K_M}{[S]}\right)}, \quad K_M = \left(\frac{k_{-1} + k_2}{k_1}\right)$$

$(K_M : \text{moli})$

Le proprietà osservate sperimentalmente si spiegano bene con il modello di Michaelis-Menten:

- (a) Quando  $K_M$  è piccola:  $k_1 > (k_{-1} + k_2)$  e (ES) è più stabile (il legame enzima – substrato è più forte). E' l'opposto quando  $K_M$  è grande ( $k_1 < (k_{-1} + k_2)$ ).

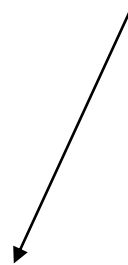




## Equazione di Michaelis-Menten (III)

(b) Quando  $[S]$  è bassa:  $K_M/[S] \gg 1$ :

$$v_0 = \frac{v_{\max}}{\left(1 + \frac{K_M}{[S]}\right)} \approx \frac{v_{\max}}{\frac{K_M}{[S]}} = \frac{v_{\max} [S]}{K_M} \equiv k [S] \quad (\text{primo ordine})$$



$k = v_{\max} / K_M = \text{costante per una data } [E_0]$ .



## Equazione di Michaelis-Menten (IV)

$$v_0 = \frac{v_{\max}}{\left(1 + \frac{K_M}{[S]}\right)}$$

(c) Quando  $K_M/[S] \ll 1 \rightarrow v_0 = v_{\max}$  :

$v_{\max}$  non dipende che da  $[E]_0$

(d) Quando  $[S] = K_M$ , l'equazione di Michaelis diventa :

$$v_0 = \frac{1}{2} v_{\max}$$

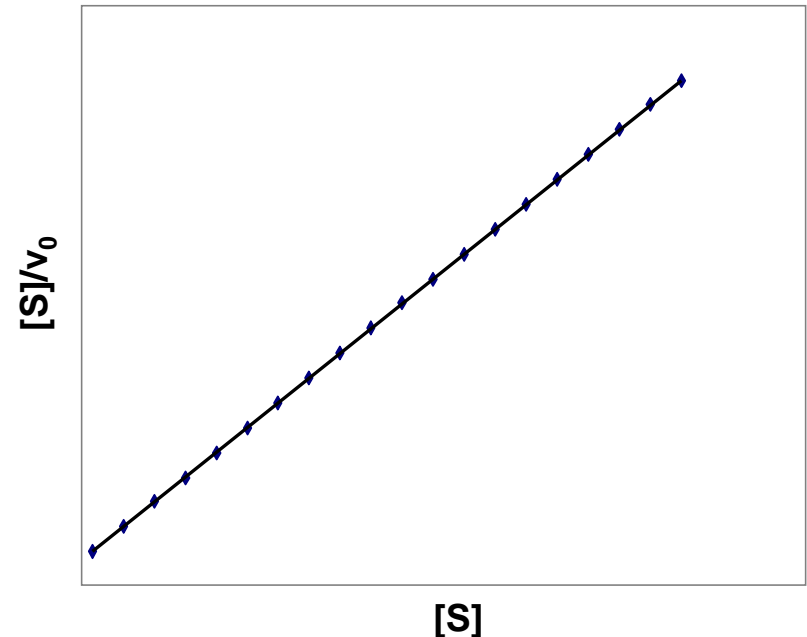
Si può stimare  $K_M$  da un grafico cinetico, determinando  $v_{\max}$  e il valore di  $[S]$  che corrisponde a  $v_{\max}/2$  .



Grafico di Lineweaver – Burk:

$$v_0 = \frac{v_{\max}}{\left(1 + \frac{K_M}{[S]}\right)} \rightarrow \frac{1}{v_0} = \frac{1}{v_{\max}} + \frac{K_M}{v_{\max}} \frac{1}{[S]} \quad \text{O} \quad \frac{[S]}{v_0} = \frac{[S]}{v_{\max}} + \frac{K_M}{v_{\max}}$$

Un grafico di  $[S]/v_0$  (Hanes or Dixon) in funzione di  $[S]$  produce una retta con una pendenza =  $v_{\max}^{-1}$  e un valore all'origine =  $K_M/v_{\max}$





# Conclusioni (sull'equazione di Michaelis-Menten)

$$v_0 = \frac{v_{\max}}{\left(1 + \frac{K_M}{[S]}\right)} \longleftrightarrow \frac{1}{v_0} = \frac{1}{v_{\max}} + \frac{K_M}{v_{\max}} \frac{1}{[S]}$$

I valori importanti :

- (a) la costante catalitica  $k_{\text{cat}} = k_2$  ;
- (b) la costante di Michaelis  $K_M \rightarrow$  la stabilità di ES.
- (c)  $v_{\max} = k_{\text{cat}}[E]_0 = k_2[E]_0$



## Inibizione Competitiva

**Inibitore (I)**: una sostanza con una struttura simile a quella del substrato → **occupa il sito attivo dell'enzima.**

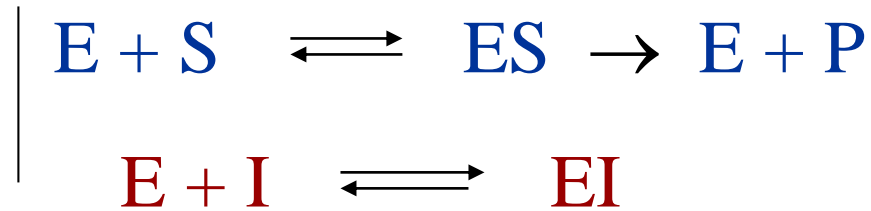
La costante di specificità :  $k_{\text{spec}} = k_{\text{cat}}/K_M$

Se si hanno due substrati **A** e **B** in competizione per lo stesso sito attivo, il rapporto tra le velocità si ricava da :

$$\frac{v_A}{v_B} = \frac{(k_{\text{spéc}})_A [A]}{(k_{\text{spéc}})_B [B]}$$



## Inibizione Competitiva (II)



$$[\text{E}]_0 = [\text{E}] + [\text{ES}] + [\text{EI}] \quad K_I = \frac{[\text{E}][\text{I}]}{[\text{EI}]}$$

$$[\text{E}]_0 = [\text{E}] \left( 1 + \frac{[\text{I}]}{K_I} \right) + [\text{ES}]$$



## Inibizione Competitiva (III)

$$v_o = k_2 [ES]:$$

$$v_o = \frac{v_{\max}}{\left(1 + \frac{K'_M}{[S]}\right)} \longleftrightarrow K'_M = K_M \left(1 + \frac{[I]}{K_I}\right)$$

La nuova costante  $K'_M$  tiene conto dell'influenza di  $I$  sulla cinetica enzimatica:

Quando  $[I]$  è grande o quando  $K_I$  è piccola, la costante  $K'_M$  diventa più grande di  $K_M \rightarrow$  destabilizzazione del complesso (ES) a seguito della presenza dell'inibitore.



## Conclusioni su Inibizione Competitiva

$v_{\max}$  non è influenzata dall'inibizione competitiva:

quando  $[S] \gg [I]$  la maggioranza dei siti attivi è occupata da S.

La concentrazione  $[S]$  che corrisponde a  $v_0 = \frac{1}{2} v_{\max}$  è più alta a seguito della presenza dell'inibitore **competitivo**.

Inibizione competitiva:

$v_{\max}$  non varia  
 $K_M$  varia verso  $K'_M$





## Inibizione Non-Competitiva

Un inibitore può legarsi in un punto diverso dal sito attivo: il substrato **S** non è più in concorrenza con l'inibitore **I** per lo stesso sito attivo.

Se una molecola di **E** è impegnata nella forma (**EI**) essa diventa inattiva:  $v_{\max}$  diminuisce in funzione della percentuale dell'enzima che viene perso sotto forma (**EI**).

## Conclusione su Inibitore non Competitivo

La costante di Michaelis  $K_M$  dipende dalla cinetica legata al sito attivo :  $K_M$  non è influenzata dalla presenza di un inibitore non-competitivo.

### Inibizione non-competitiva:

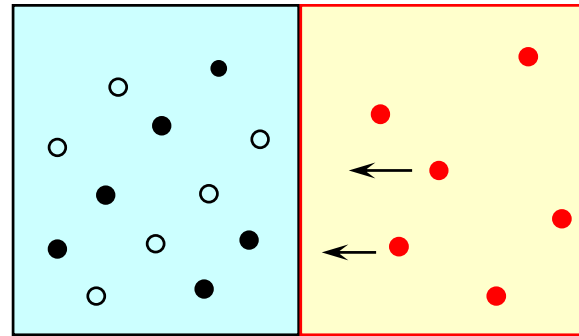
$v_{\max}$  varia  
 $K_M$  non varia

### Inibizione competitiva:

$v_{\max}$  non varia  
 $K_M$  varia verso  $K'_M$



# Catalisi Eterogenea



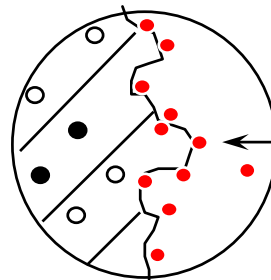
**FASE 1**  
**Condensata**

**FASE 2**  
**Gassosa**

zona di discontinuità : forti interazioni tra particelle nella fase condensata e con il gas

**Adsorbimento** : fenomeno di concentrazione di particelle sulle superfici di discontinuità tra fasi condensate e gas (o liquidi) a causa del campo generato dagli atomi superficiali e non compensato dall'altra fase.

$\Delta H^\circ < 0$  (esotermico)  
 $\Delta S^\circ > 0$  (ordinante)

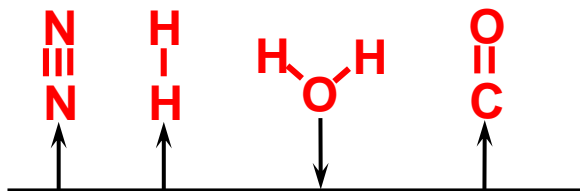


**Strato o strati di molecole adsorbite sulla superficie**

# Adsorbimento Fisico e Chimico

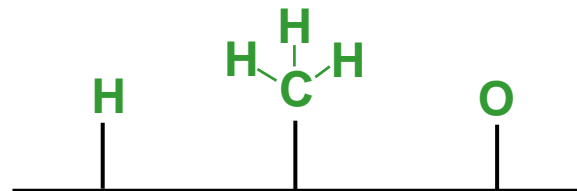
## Adsorbimento fisico

- Calore di ads.  $< 40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Non esiste  $E_{att.}$  nel processo
- Implica multistrati di adsorbato
- Apprezzabile solo sotto p. eb. adsorbato
- La quantità di adsorbato è più funzione dell'adsorbato che dell'assorbente
- L'adsorbato aumenta ad ogni aumento di pressione dell'adsorbato in fase gas



## Adsorbimento chimico

- Calore di ads.  $> 80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Si può avere  $E_{att.}$  nel processo
- Implica al massimo uno strato di adsorbato
- Può avvenire anche ad alte temperature
- La quantità di adsorbato è caratteristica sia dell'adsorbente che dell'adsorbato
- L'adsorbato diminuisce ad ogni aumento di pressione dell'adsorbato in fase gas





**particella con bassa area superficiale**  
**Materiale compatto, cristalli formati**

**particella con alta area superficiale**  
**Materiale molto poroso, tipo “gel”**

## Catalizzatori

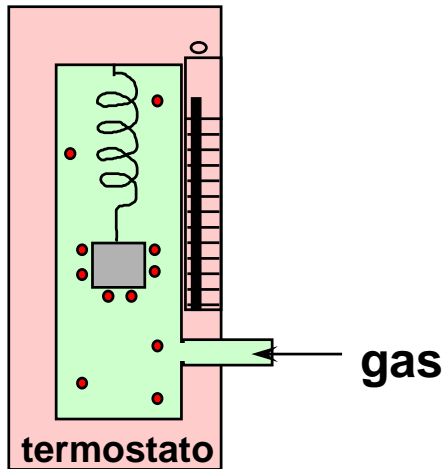
- Gel di silice e allumina
- Gel di ossido di cromo, cromo su allumina, nichel su allumina
- Acido fosforico su gel di silice
- Co, ThO<sub>2</sub>, MgO su gel di silice
- Ferro poroso
- Pentossido di vanadio
- Platino su carbone
- Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> , TiCl<sub>4</sub>

## Processi

- Cracking del petrolio (fraz. alte)
- Idrogenazione e deidrogenazione di idrocarburi
- Polimerizzazione di alcheni (C=C)
- Sintesi di idrocarburi da CO e H<sub>2</sub>
- Sintesi dell'ammoniaca
- Processo a contatto per H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- Idrogenazioni, Isomerizzazioni
- Polimerizzazioni di olefine



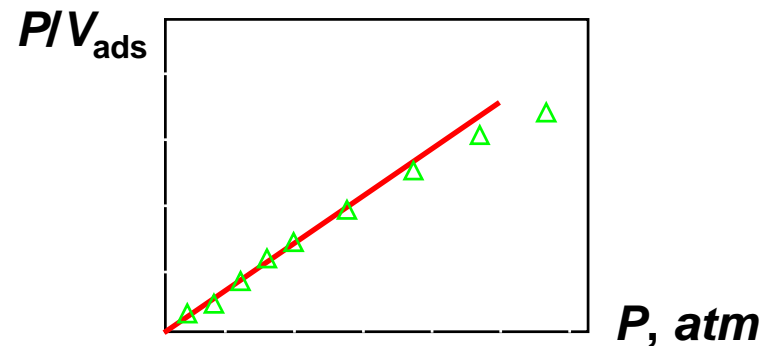
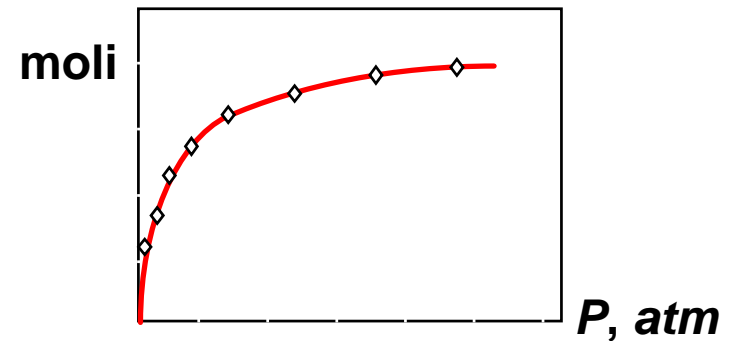
# Misure di Adsorbimento



**Ipotesi:** mono strato e uguale velocità di evaporazione e di condensazione sulla superficie.

**La velocità di evaporazione è proporzionale alla frazione di superficie coperta**

## Isoterma di adsorbimento



## Diagramma di Langmuir

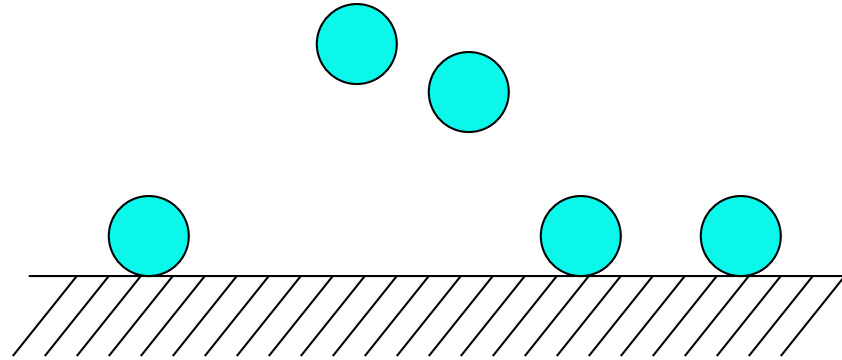
# Teoria dell'Adsorbimento di Langmuir (1916)

Velocità di adsorbimento

$$r_{ad} = \alpha p(1 - \theta)$$

Velocità di desorbimento

$$r_{des} = \alpha' \theta$$



$p$  = pressione

$\theta$  = copertura

$$\theta = \frac{N}{N_M}$$

Le velocità sono uguali all'equilibrio, con  $b = \alpha' / \alpha$

$$N = \frac{N_M p}{b + p}$$

**Isoterma di Langmuir**

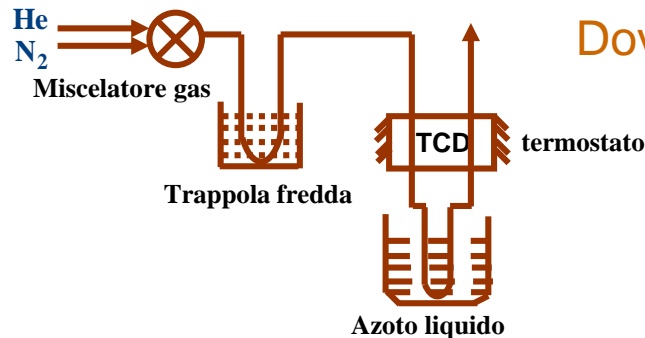
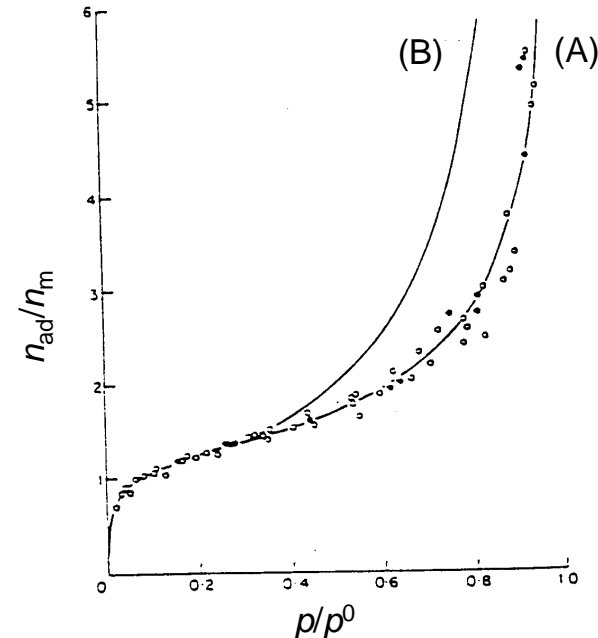
*I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. 38 (1916) 2221*

## Il Metodo BET (1938)

- ❖ Isoterma BET- 1938 - Brunauer, Emmett, Teller. Multistrati: 1° strato chemiassorbimento, altri fisiassorbimento.

$$\frac{p/p_0}{n(1-p/p_0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \frac{p}{p_0}$$

- ❖ importante per misure di area superficiali per fisiassorbimento

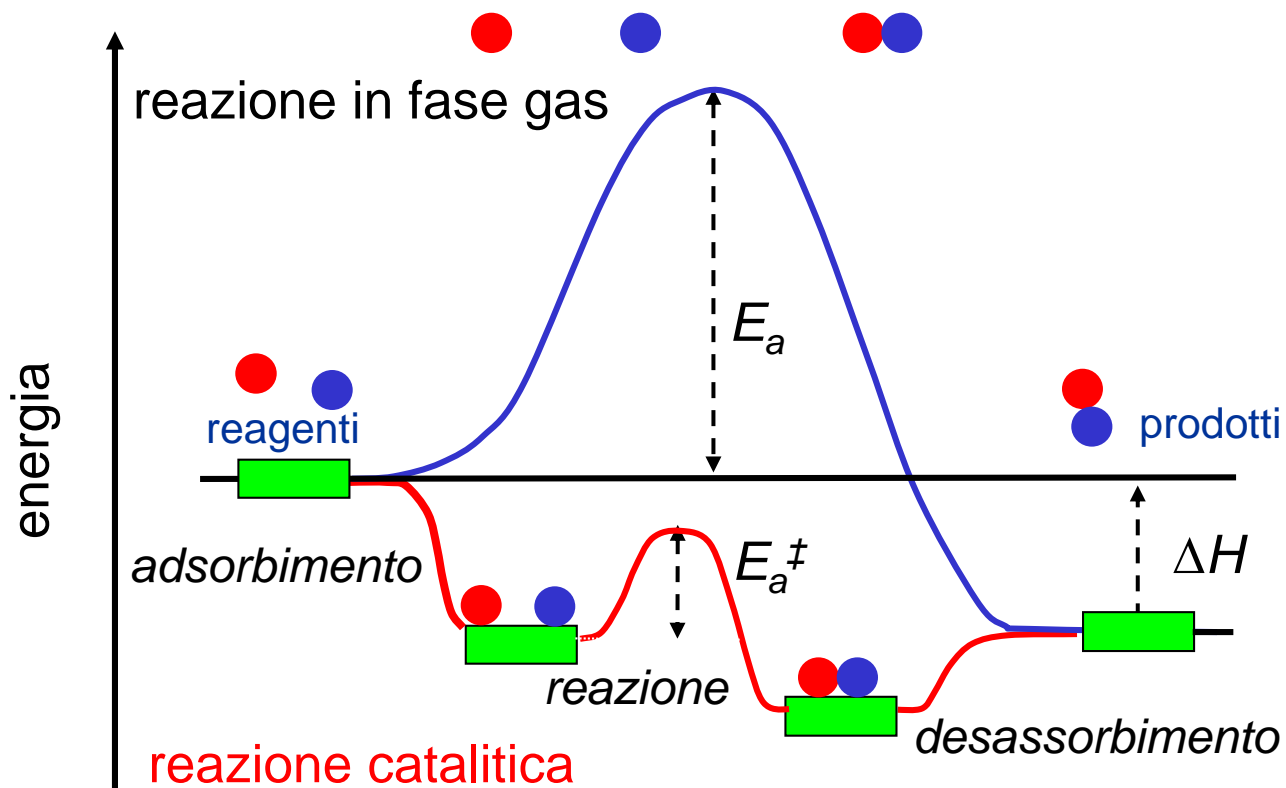


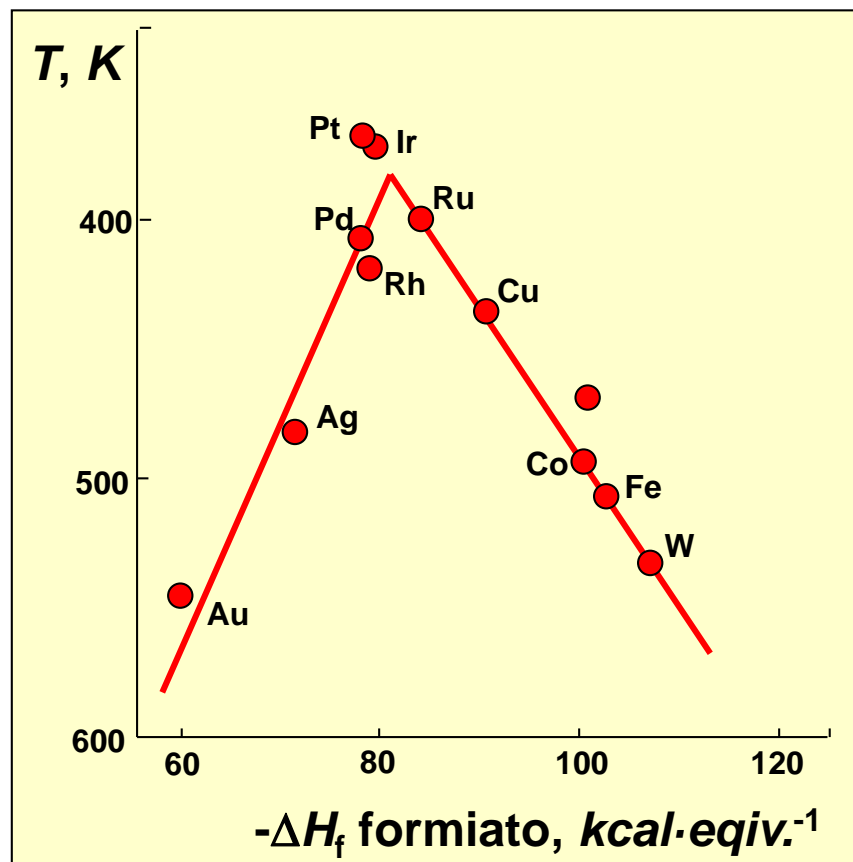
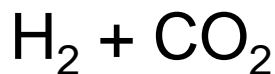
Dove  $p$  : Pressione parziale  
 $p_0$  : Tensione di vapore  
 $n$  : mole di gas adsorbito  
 $n_m$  : equivalente molare di un monostrato





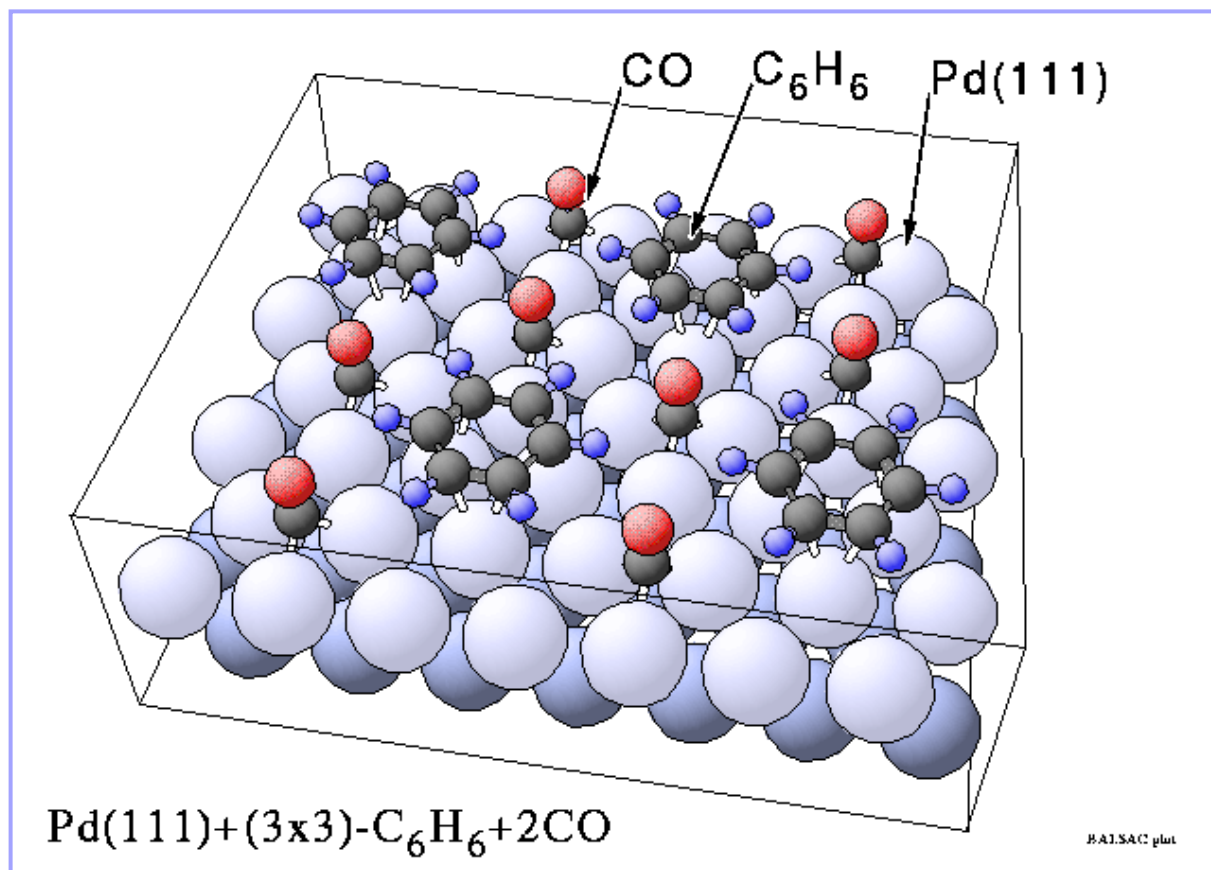
# Catalisi Eterogenea





Principio di Sabatier: curve a vulcano  $T_v/K$ . La temperatura a cui la velocità di decomposizione dell'acido formico (asse verticale) assume un certo valore  $v$ , correlata con il calore di formazione del formiato metallico, in  $\text{kcal}$  per equivalente (asse orizzontale).

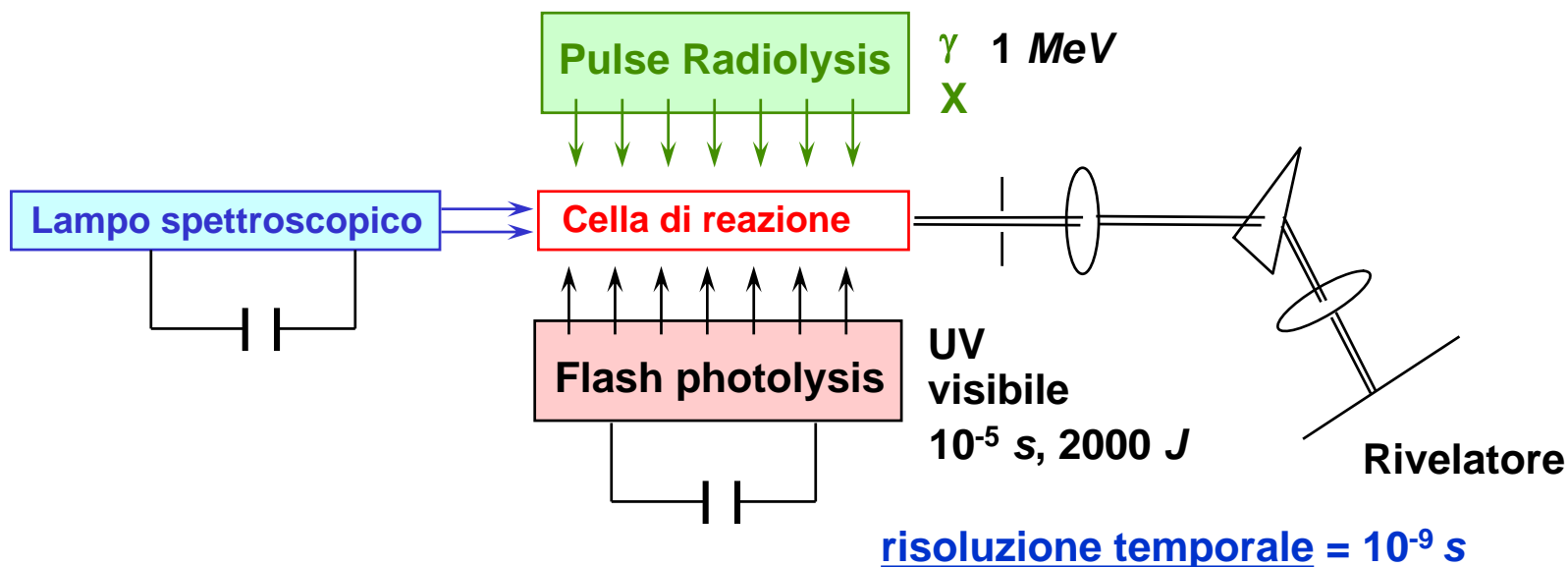
# Adsorbimento su Facce di Cristalli





# Tecniche Cinetiche Veloci (per analisi di intermedi di reazione)

- Tecniche spettroscopiche fotoniche (IR) o magnetiche (ESR o NMR)
- Tecniche a flusso
- Fotolisi a lampo (multifotonica o laser)
- Radiolisi pulsata (raggi  $\gamma$  o X)
- Tecniche di perturbazione dell'equilibrio (jump)
- Tecniche elettrochimiche





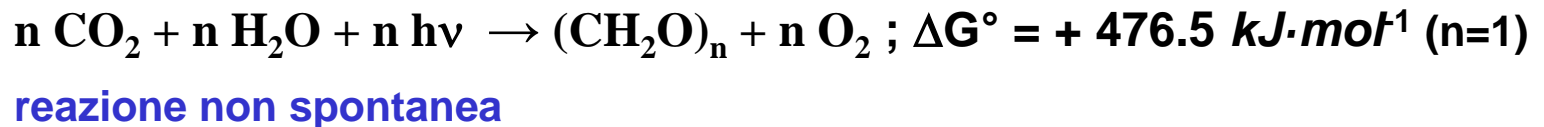
## Reazioni Fotochimiche

a) - Reazioni fotoiniziate (moli prodotto > moli fotoni usati)



b) - Reazioni fotochimiche (moli prodotto e moli fotoni usati)

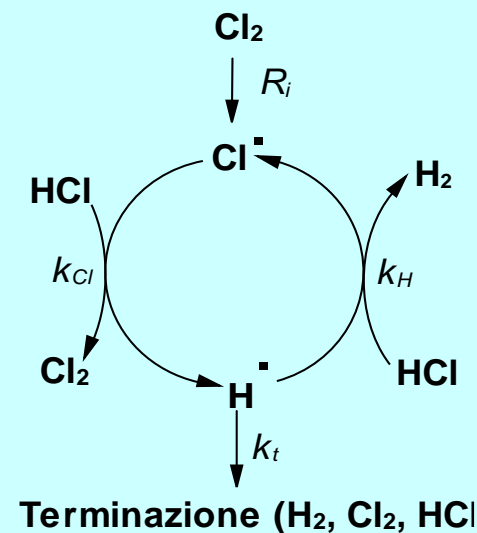
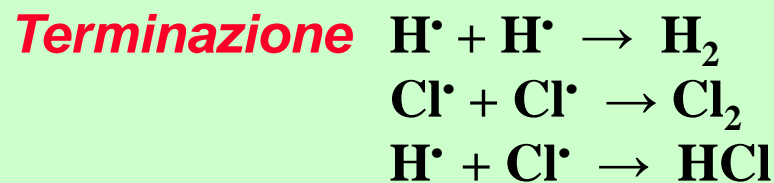
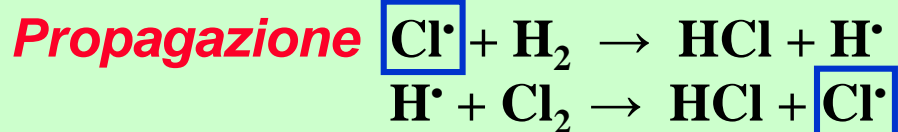
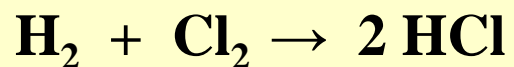
### Fotosintesi clorofilliana



Trasforma energia luminosa in energia chimica : prodotti  $(\text{CH}_2\text{O})_n$  zuccheri e  $\text{O}_2$ , ossidante essenziale alla vita di piante ed animali.

Clorofilla: pigmento verde contenente magnesio che nel sistema cloroplasto (antenne biologiche in grado di accumulare la luce) delle piante verdi è in grado di effettuare tale conversione con una efficienza del 92-95 %.

# Reazioni Radicaliche a Catena



In. : {  $h\nu$  (fotoiniziazione)  
 {  $\text{R-N=N-R}$  (iniziazione termica)  
 {  $\text{Fe o Red.}$  (iniziazione redox)

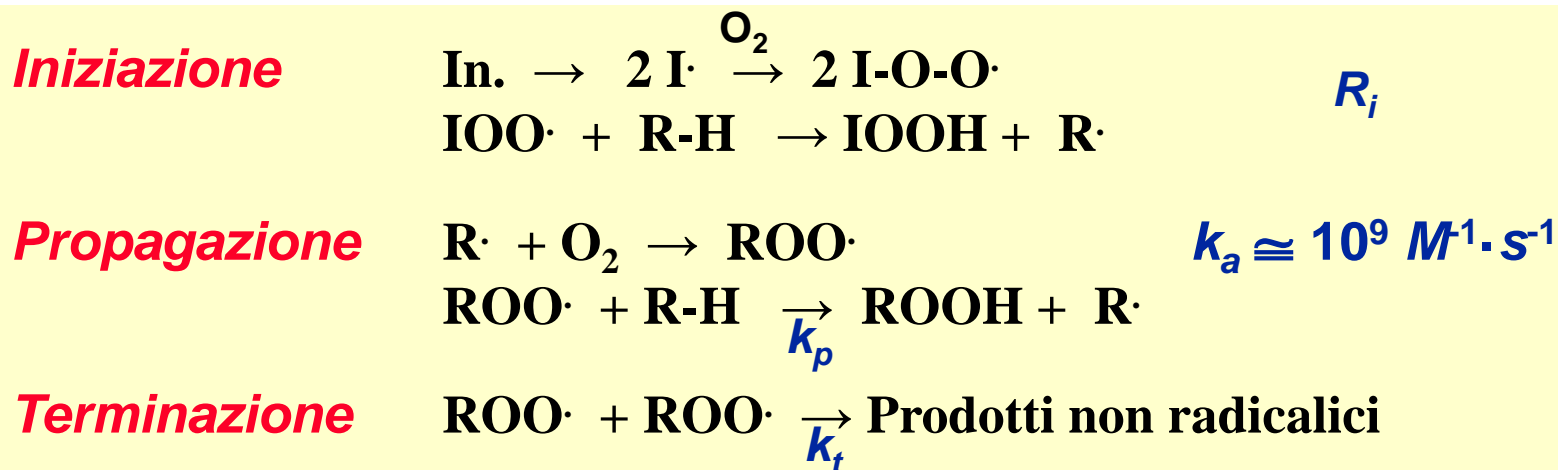
$$k_t \cong 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

## Cinetica Autossidazione di Idrocarburi (R-H)

A basse temperature i composti a legami C-H (idrocarburi) subiscono l'attacco spontaneo da parte dell'ossigeno a dare soprattutto idroperossidi con inserzione di O<sub>2</sub> sul legame C-H.



Meccanismo:





**Reazioni radicaliche esotermiche a catena molto complesse in cui i legami C-H e C-C sono rotti con formazione di legami C-O. I prodotti della combustione totale sono H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>, ma combustioni parziali originano prodotti intermedi (anche tossici).**

Molte reazioni di combustione possono assumere aspetti esplosivi!!

## **Esplosione Termica**

Comportamento secondo Arrhenius, l'energia rilasciata è intrappolata, causa un aumento nella velocità di reazione, più energia, ulteriore incremento in velocità, più energia, ecc..

## **Esplosione di Ramificazione di Catena**

Il numero dei centri di catena crescono esponenzialmente, la velocità di reazione aumenta drammaticamente.





## Reazioni Esplosive

$2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$  è di entrambi i tipi

$\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \cdot\text{OH}$  (Iniziazione [o altre iniziazioni])

$\text{H}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}\cdot + \text{H}_2\text{O}$  (Propagazione)

$\text{O}_2 + \text{H}\cdot \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{O}\cdot$  (Ramificazione)

$\cdot\text{O}\cdot + \text{H}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}\cdot$  (Ramificazione)

$\text{O}_2 + \text{H}\cdot + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{M}^*$  (Terminazione)

+ ...



# Cambio nelle Caratteristiche di Reazione

