

PROCESSI INDUSTRIALI

ELEMENTI DI TERMODINAMICA E DI CINETICA

5.1 Elementi di Termodinamica chimica

5.1.1 Introduzione alla Termodinamica

La **Termodinamica** è una parte della Fisica che studia i **sistemi e le loro trasformazioni**. Un **sistema** è una porzione percettibile di materia, sulla quale è cioè possibile effettuare delle misure. Ad esempio: 3 molecole di acqua non costituiscono un sistema mentre 1 mole di acqua (18 g ovvero $6,02 \cdot 10^{23}$ molecole di acqua) costituiscono un sistema.



Ogni sistema è circondato dall'**ambiente** ed il confine tra sistema ed ambiente, cioè la superficie di separazione, è detta **contorno**. Il sistema può scambiare con l'ambiente materia e/o energia e tale scambio avviene attraverso il contorno

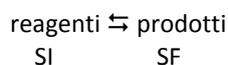
Da questo punto di vista i sistemi si possono suddividere in:

- **sistemi aperti**: scambiano materia ed energia con l'ambiente
- **sistemi chiusi**: scambiano energia ma non materia con l'ambiente
- **sistemi isolati**: non scambiano né materia né energia con l'ambiente circostante

I sistemi in natura evolvono nel tempo cioè subiscono trasformazioni: una **trasformazione termodinamica** è il passaggio del sistema dallo **stato iniziale** (SI) allo **stato finale** (SF), in modo spontaneo o no. Da questo punto di vista si può dire:

- una **trasformazione spontanea** è **irreversibile** e quindi non è mai all'equilibrio
- tutte le trasformazioni irreversibili, dopo un tempo opportuno, raggiungono uno stato di **equilibrio** in cui la trasformazione diventa **reversibile**

La **Termodinamica chimica** è una parte della Termodinamica che studia i sistemi chimici ovvero gli **equilibri chimici**, dove i reagenti rappresentano lo SI e i prodotti lo SF:



Si potranno quindi applicare agli equilibri chimici gli strumenti di calcolo della Termodinamica allo scopo di determinare la **spontaneità di una reazione chimica**, ovvero in quali condizioni (pressione, temperatura, concentrazione, ecc.) la reazione avviene spontaneamente nel senso in cui è scritta.

Tuttavia la Termodinamica studia solo un aspetto del problema, cioè lo spostamento (teorico) dell'equilibrio chimico. Lo studio di un processo chimico deve tener conto anche della **Cinetica** cioè della velocità di reazione e quindi della velocità con la quale si raggiunge lo spostamento dell'equilibrio previsto dalla termodinamica.

Riassumendo quindi si ha:

- un **processo chimico spontaneo** (in senso termodinamico) avviene spontaneamente nel senso in cui è scritto e quindi è un processo irreversibile
- in genere i processi chimici spontanei, dopo un tempo opportuno, raggiungono la situazione di **equilibrio**, ovvero diventano processi reversibili. Si tratta di un equilibrio dinamico in cui le velocità della reazione diretta e quella della reazione inversa sono uguali

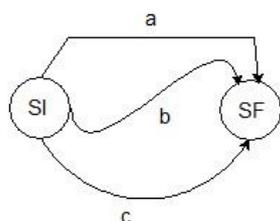
5.1.2 Funzioni di stato

La Termodinamica chimica studia e definisce lo **stato dei sistemi chimici e le loro trasformazioni**, cioè fornisce gli strumenti per valutare la spontaneità delle reazioni chimiche. Ciò ha grande importanza pratica nella Chimica industriale che studia le condizioni migliori per la trasformazione delle materie prime in prodotti chimici commerciali, che combinati insieme permettono la produzione di un vastissimo insieme di materiali.

Per definire lo stato di un sistema (non solo per i sistemi chimici quindi) la Fisica utilizza:

- **variabili di stato**: pressione, volume, temperatura, calore, lavoro, ecc.
- **funzioni di stato**:
 - o entalpia H: calore scambiato dal sistema a pressione costante
 - o entropia S: grado di disordine del sistema
 - o energia libera (di Gibbs) G: definisce la spontaneità del processo

Una funzione di stato è definita dalla combinazione di variabili di stato ed è sempre definita come **differenza Δ** tra il valore della funzione di stato nello SF e il valore della stessa funzione di stato nello SI. Quindi si utilizzeranno le funzioni di stato: ΔH , ΔS , ΔG .



Caratteristica peculiare della funzione di stato è che la sua variazione dipende solo dallo stato iniziale e dallo stato finale della trasformazione compiuta dal sistema e non dal percorso seguito dalla trasformazione stessa.

Per un **sistema chimico** come ad esempio una **reazione chimica** di equilibrio, le funzioni di stato assumono un significato particolare.

Entalpia di reazione

Il ΔH coincide numericamente con il **calore di reazione** (tonalità termica) a pressione costante ma con segno opposto:

- reazione esotermica: $+Q$, $-\Delta H$
- reazione endotermica: $-Q$, $+\Delta H$

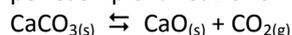
Entropia di reazione

Rappresenta la **variazione del disordine** provocata dalla reazione chimica. Si ha che:

$\Delta S > 0$ quando aumenta il disordine (reazione disordinante)

$\Delta S < 0$ quando diminuisce il disordine (reazione ordinante)

per esempio la reazione



è una reazione disordinante, che decorre cioè con $\Delta S > 0$, in quanto vi è un aumento del numero totale di moli (da 1 mole a 2 moli) ed inoltre uno dei prodotti è un gas mentre l'unico reagente è solido (sistema più ordinato).

Energia libera di reazione

Definisce la **spontaneità di una trasformazione**. Una qualsiasi trasformazione e quindi anche un equilibrio chimico è spontaneo (avviene nel senso in cui è scritto) quando $\Delta G < 0$. la condizione di equilibrio si ha invece quando: $\Delta G = 0$. Infine se $\Delta G > 0$ allora la reazione avverrà spontaneamente in senso opposto a quello scritto, cioè i prodotti tenderanno a trasformarsi nei reagenti.

L'energia libera dipende dalle altre due funzioni di stato secondo la seguente equazione fondamentale della Termodinamica:

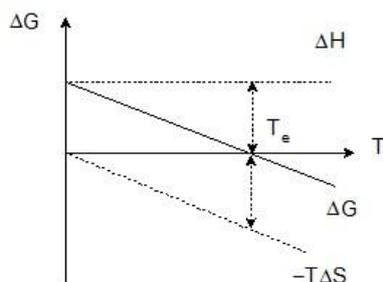
$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad \text{ovvero a condizioni standard (c.s.): 1 atm, 298 K (25°C)}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad \text{dove } T = 298 \text{ K}$$

L'energia libera standard ΔG^0 si può facilmente calcolare determinando ΔH^0 e ΔS^0 mediante dati tabellati quali: entalpie molari standard di formazione H_f^0 ed entropie molari standard S^0 , ovvero si può calcolare direttamente tramite le energie libere molari standard di formazione G_f^0 , anch'esse tabellate.

Il segno di ΔG dipende quindi dal segno di ΔH e di ΔS , nonché dalla temperatura. Vi sono **vari casi**:

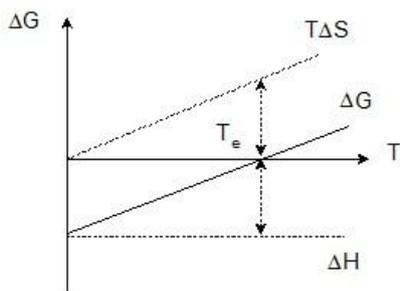
Reazione endotermica disordinante: $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$ - segni concordi positivi



Si riportano in grafico separatamente i due termini ΔH e $-T \cdot \Delta S$ dell'equazione. Quando $T = 0$ allora $\Delta G = \Delta H$, quando $\Delta G = 0$ allora $\Delta H = T \cdot \Delta S$ e ciò permette di tracciare la retta risultante relativa a ΔG . Si vede che:

- per $T < T_e$ si ha $\Delta G > 0$ quindi la reazione non è spontanea
- per $T = T_e$ si ha $\Delta G = 0$ quindi la reazione è all'equilibrio
- per $T > T_e$ si ha $\Delta G < 0$ quindi la reazione è spontanea. In accordo col fatto che la reazione è endotermica, è favorita dalle alte temperature

Reazione esotermica ordinante: $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$ - segni concordi negativi

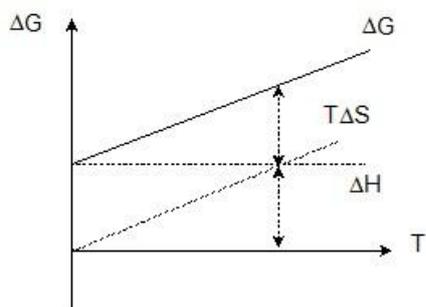


Si riportano in grafico separatamente i due termini dell'equazione. Si tracciano le rette $\Delta G = \Delta H$ e $\Delta G = -T \cdot \Delta S$ come nel caso precedente e quindi la retta ΔG complessiva.

Si vede che:

- per $T < T_e$ si ha $\Delta G < 0$ quindi la reazione è spontanea
- per $T = T_e$ si ha $\Delta G = 0$ quindi la reazione è all'equilibrio
- per $T > T_e$ si ha $\Delta G > 0$ quindi la reazione non è spontanea. In accordo col fatto che la reazione è esotermica, è favorita dalle basse temperature

Reazione endotermica ordinante: $\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$ - segni discordi

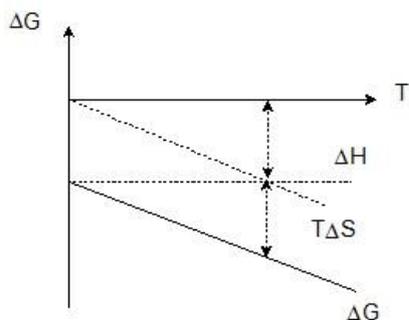


Si riportano in grafico separatamente i due termini Si tracciano le rette $\Delta G = \Delta H$ e $\Delta G = -T \cdot \Delta S$ come nel caso precedente e quindi la retta ΔG complessiva.

Si vede che:

- in questo caso $\Delta G > 0$ sempre e quindi la reazione è sempre sfavorita a tutte le temperature, cioè lo spostamento dell'equilibrio non dipende dalla temperatura

Reazione esotermica disordinante: $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$ - segni discordi



Si riportano in grafico separatamente i due termini Si tracciano le rette $\Delta G = \Delta H$ e $\Delta G = -T \cdot \Delta S$ come nel caso precedente e quindi la retta ΔG complessiva.

Si vede che:

- in questo caso $\Delta G < 0$ sempre e quindi la reazione è sempre favorita a tutte le temperature, cioè lo spostamento dell'equilibrio non dipende dalla temperatura

5.1.3 Spostamento degli equilibri chimici

Per valutare la **spontaneità di una reazione chimica** ovvero per determinare le condizioni per lo **spostamento di un equilibrio chimico**, occorre considerare il **principio dell'equilibrio mobile di Le Chatellier**: "L'equilibrio si stabilisce spontaneamente in base alle condizioni di reazione. Se si modificano tali condizioni l'equilibrio si sposta dalla parte necessaria a compensare le variazioni introdotte".

Per procedere a tale valutazione sono possibili due diversi approcci:

- valutazione qualitativa
- valutazione quantitativa, cioè il vero e proprio calcolo della costante di equilibrio

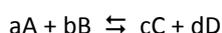
Valutazione qualitativa dello spostamento di un equilibrio: si consideri il seguente esempio



Si tratta della sintesi dell'ammoniaca, reazione utilizzata nell'importante processo industriale di produzione dell'ammoniaca. La reazione avviene in fase gassosa e si tratta di una reazione esotermica ordinante, ovvero che avviene con diminuzione del numero di moli (da 4 a 2) e quindi con diminuzione di volume.

- effetto della temperatura: essendo una reazione esotermica la sintesi di NH_3 (spostamento a destra dell'equilibrio, cioè verso i prodotti) sarà termodinamicamente favorita a "bassa" temperatura, anche se non si può precisare, con questo tipo di valutazione, quanto bassa deve essere la temperatura. Infatti a bassa temperatura si deve sottrarre il calore di reazione: l'equilibrio si sposta a destra (Le Chatellier) per compensare la variazione introdotta. Tale indicazione è però solo teorica: in pratica la sintesi di NH_3 viene effettuata a 450-500°C (quindi non a bassa temperatura) per motivi cinetici, legati alla velocità di reazione, molto bassa causa della stabilità di N_2
- effetto della pressione: la pressione ha effetto solo su reazioni in fase gassosa e che avvengono con variazione di volume cioè variazione del numero totale di moli. In questo caso la sintesi di NH_3 è favorita ad alte pressioni (diminuzione di volume). In pratica si lavora a 200-1000 atm a seconda dei processi industriali, coerentemente con le previsioni teoriche
- effetto della concentrazione: se ad esempio si sottrae continuamente NH_3 dall'ambiente di reazione l'equilibrio si sposta verso destra. In modo analogo se si continua ad introdurre nel reattore un eccesso di N_2 l'equilibrio si sposta verso i prodotti

Valutazione analitica dello spostamento d'equilibrio: si effettua mediante il calcolo della K di equilibrio a partire dalle funzioni di stato. Per un generico equilibrio la K di equilibrio viene espressa dalla legge dell'azione di massa:



$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad \text{costante di equilibrio scritta con le pressioni parziali (equilibri in fase gassosa)}$$

$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad \text{costante di equilibrio scritta con le concentrazioni molari (equilibri in soluzione)}$$

La K di equilibrio, espressa in qualsiasi modo, è una **vera costante termodinamica** e dipende solo dalla temperatura.

La **K di equilibrio può essere ricavata** mediante alcune equazioni termodinamiche:

- a c.s. (1 atm e 298 K) mediante l'isoterma di van't Hoff:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad K = e^{\frac{-\Delta G^0}{RT}}$$

Il termine ΔG^0 può essere calcolato mediante: $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ ricavando il ΔH^0 dai valori tabellati delle entalpie molari standard di formazione H_f^0 ricordando che per gli elementi puri tali valori sono nulli e il ΔS^0 dai valori tabellati delle entropie molari standard S^0 . In alternativa il termine ΔG^0 può essere ricavati direttamente dalle energie libere molari standard di formazione G_f^0 ricordando che per gli elementi puri tali valori sono nulli. Ovviamente nel calcolo di ΔG^0 è necessario porre $T = 298 \text{ K}$

- a temperature diverse da 298 K mediante l'isobara di van't Hoff:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^0}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

dove K_1 è la costante di equilibrio alla temperatura T_1 e K_2 la costante di equilibrio alla temperatura T_2 . Di solito si pone $T_1 = 298 \text{ K}$ (cioè a c.s.) e quindi K_1 si può calcolare dai dati termodinamici tabellati mediante l'isoterma di van't Hoff. Il termine ΔH^0 è l'entalpia standard di reazione, cioè il calore di reazione a c.s. e viene di solito considerato costante, approssimazione valida se T_1 e T_2 non sono troppo lontane.

5.2 Elementi di Cinetica chimica

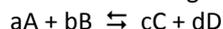
5.2.1 Studio cinetico di un equilibrio chimico

Gli equilibri chimici costituiscono dei **processi unitari** che trovano applicazione industriale nella trasformazione di materie prime in prodotti chimici. Tali trasformazioni vengono attuate anche mediante la progettazione di **operazioni unitarie**, relative agli aspetti impiantistici del processo chimico di trasformazione. In altre parole la progettazione e realizzazione su scala industriale di una reazione chimica deve comprendere sia lo studio delle migliori condizioni termodinamiche e cinetiche alle quali attuare la reazione, sia lo studio degli impianti necessari alla sua realizzazione.

Lo **studio di un equilibrio chimico** deve sempre comprendere sempre due aspetti:

- **aspetto termodinamico**: spontaneità dell'equilibrio e condizioni per il suo spostamento nel senso desiderato
- **aspetto cinetico**: velocità di reazione, cioè velocità con la quale l'equilibrio si sposta nel senso previsto dalla Termodinamica; inoltre ordine di reazione e meccanismo di reazione

Si consideri una generica reazione chimica di equilibrio:



dove v_1 è la velocità di sintesi (verso i prodotti) e v_2 è la velocità di decomposizione (verso i reagenti). La reazione è all'equilibrio dinamico quando $v_1 = v_2$.

Di solito si considera la velocità v di reazione diretta di sintesi (ovvero v_1 nell'esempio precedente), che viene espressa da una generica **equazione cinetica**:

$$v = k \cdot [A]^m \cdot [B]^n$$

dove k è la **velocità specifica di reazione** (o costante di velocità); infatti si ha $v = k$ quando i reagenti sono presenti in concentrazione unitaria (1 M). I termine m è l'ordine di reazione rispetto al reagente A, n è l'ordine di reazione rispetto al reagente B e $(m + n)$ è detto **ordine totale di reazione**. E' interessante notare che non è detto che m coincida con il coefficiente a ed n con il coefficiente b perchè **gli ordini di reazione sono determinati sperimentalmente**, in quanto dipendono dal meccanismo di reazione, non deducibile dalla stechiometria della reazione.

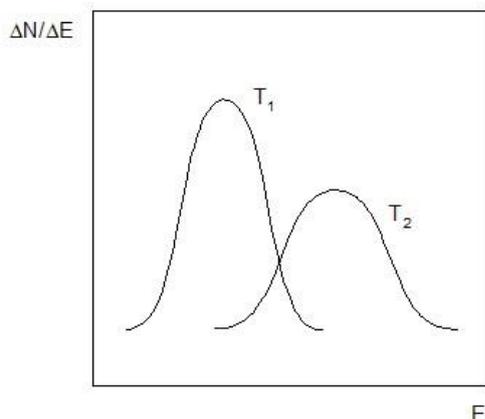
Dall'equazione cinetica si deduce comunque che la velocità di reazione v è direttamente proporzionale alla concentrazione dei reagenti.

5.2.2 Teoria cinetica degli urti

5.2.2.1 Distribuzione delle velocità molecolari

Si consideri una reazione che avviene in fase gassosa: non tutte le molecole dei gas presenti si muovono con la stessa velocità perché durante il loro movimento si urtano tra loro ed urtano le pareti del recipiente, con scambi reciproci di energia cinetica. Ci saranno quindi molecole che in un determinato istante si muovono ad elevata velocità (grande energia cinetica) e molecole quasi ferme (bassa energia cinetica); nell'istante successivo la situazione sarà cambiata a causa degli urti molecolari e così via.

La distribuzione dell'energia cinetica e quindi delle velocità molecolari viene espressa dalla **distribuzione di Maxwell-Boltzmann**, che ha una forma simile ad una gaussiana:



La distribuzione di Maxwell-Boltzmann indica come varia l'energia molecolare: nel grafico si riporta, in funzione dell'energia E , il rapporto $\Delta N/\Delta E$ dove ΔN è il numero di molecole con energia compresa tra E ed $(E + \Delta E)$. La distribuzione dipende dalla temperatura: se $T_2 > T_1$ si nota che all'aumentare della temperatura il valore medio di energia molecolare, corrispondente al massimo della curva, si sposta ad energie maggiori. La distribuzione tuttavia diventa più bassa e larga perché tutte le curve di distribuzione energetica devono avere la stessa area, che rappresenta il n° totale di molecole del sistema.

Poiché non tutte le molecole hanno la stessa energia, **non reagiranno tutte allo stesso modo**: alcune saranno più reattive e potranno trasformarsi nei prodotti, altre saranno meno reattive e quindi non daranno la stessa trasformazione.

5.2.2.2 Teoria degli urti molecolari

Secondo questa teoria una reazione chimica avviene per **urto tra le molecole di reagenti** che, in seguito a tale evento, potranno trasformarsi nei prodotti. L'urto deve essere in grado di:

- rompere i legami preesistenti nei reagenti
- formare i nuovi legami nei prodotti

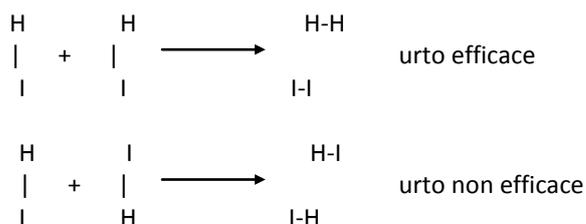
Nella **teoria degli urti** le molecole vengono viste come sfere rigide, cioè incapaci di deformazioni, e gli urti sono considerati anelastici (come ad esempio l'urto tra due palle da biliardo) cioè tutta l'energia dell'urto viene assorbita dalla molecola senza deformazioni. In realtà si tratta di ipotesi semplificative piuttosto drastiche le molecole sono spesso molto flessibili (ad esempio le proteine hanno ampia possibilità di ripiegamento e deformazione); tuttavia la teoria degli urti riesce a descrivere bene le reazioni chimiche.

Si consideri la seguente reazione: $A + B \longrightarrow \text{prodotti}$

Supponiamo che avvenga con una cinetica del 2° ordine e quindi l'equazione cinetica sarà: $v = k \cdot [A] \cdot [B]$
 La velocità di reazione dipende quindi dalla concentrazione dei reagenti: infatti all'aumentare delle concentrazioni dovrebbe aumentare il n° di urti e quindi anche la velocità di reazione. Ipotizzando i reagenti gassosi, si può valutare che a c.s. per 1 mole di gas avvengono circa $1 \cdot 10^{30}$ collisioni al secondo: si tratta di un numero enorme che dovrebbe garantire sempre elevate velocità di reazione, quasi indipendenti dalla concentrazione e dalla temperatura. I dati sperimentali sono in contrasto con queste ipotesi: infatti esistono molte reazioni lente, che dipendono in modo marcato dalla concentrazione dei reagenti e che avvengono con velocità molto diversa a bassa oppure ad alta temperatura.

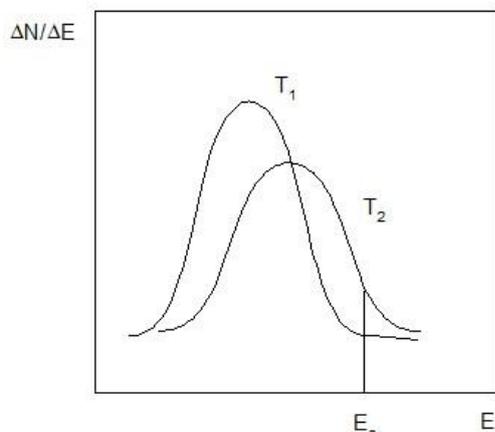
Per giustificare queste evidenze sperimentali la teoria degli urti introduce il concetto di **urto efficace**: è un urto efficace quello in grado di rompere i legami all'interno delle molecole di reagenti e di formare i nuovi legami all'interno delle molecole di prodotti. Quindi non tutti gli urti sono efficaci perché l'efficacia dell'urto dipende da:

1) orientazione delle molecole dei reagenti al momento dell'urto. Ad esempio:



2) energia dell'urto: perché l'urto sia efficace l'energia sviluppata nell'urto deve essere uguale o maggiore di un valore minimo, di soglia, detto **energia di attivazione** (E_a), che corrisponde all'energia minima necessaria per rompere i legami dei reagenti e formare i legami dei prodotti. Per una certa reazione chimica E_a dipende dalla forza dei legami chimici in gioco: molecole poco reattive sono molto stabili perché hanno legami forti

Il concetto di urto efficace spiega molto bene la dipendenza della velocità di reazione dalla temperatura: all'aumentare della temperatura tutte le reazioni diventano più veloci; infatti all'aumentare della temperatura aumenta l'energia media delle molecole, in accordo con la distribuzione di Maxwell-Boltzmann, e quindi un maggior numero di urti sarà efficace, cioè la velocità delle reazioni aumenterà. La diminuzione della temperatura provocherà l'effetto opposto, con una diminuzione della velocità di reazione.



Se $T_2 > T_1$ la curva si sposta a destra e quindi aumenta l'energia media: di conseguenza un maggior numero di molecole avrà energia uguale o maggiore di E_a e pertanto potrà dare un urto efficace, in grado cioè di produrre la trasformazione nei prodotti.

Tutto ciò si vede bene confrontando le aree sottese dalle due curve per energie pari o superiori all'energia di attivazione: l'area sottesa dalla curva a T_2 è nettamente maggiore rispetto a quella relativa alla curva a T_1 , quindi è perfettamente logico che all'aumentare della temperatura aumenti la velocità di reazione.

5.2.2.3 Equazione di Arrhenius

Nelle equazioni cinetiche compare la **velocità specifica di reazione k** (o costante di velocità). Ad esempio nella reazione: $A \longrightarrow \text{prodotti}$ supponendo la reazione del 1° ordine si ha la seguente equazione cinetica:

$v = k \cdot [A]$ È evidente che a parità di concentrazione del reattivo A, la velocità di reazione v dipende da k; quindi volendo aumentare v (come di solito è richiesto), è opportuno aumentare k.

La velocità specifica di reazione k è espressa dall'**equazione di Arrhenius**:

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$$

A: fattore di frequenza (esprime la probabilità che l'urto sia efficace e dipende dai reagenti dalla reazione chimica), E_a : energia di attivazione, R: costante dei gas, T: temperatura

La velocità specifica k dipende, in ultima analisi, da E_a e da T . Pertanto per aumentare k vi sono due modi:

1) **aumentare la temperatura**: scrivendo l'equazione precedente in altro modo:

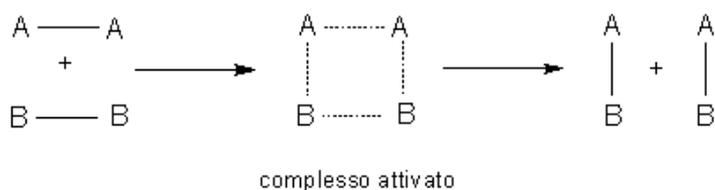
$$k = \frac{A}{e^{\frac{E_a}{R \cdot T}}} \quad \text{si vede che all'aumentare della temperatura } T \text{ diminuisce il denominatore e quindi aumenta } k$$

In altre parole una reazione avviene con velocità maggiore a caldo rispetto che a freddo, in accordo con il conseguente aumento degli urti efficaci. Tuttavia non sempre è conveniente far avvenire una reazione a temperatura elevata: infatti se l'equilibrio chimico è esotermico, ad un certo punto, retrocede in quanto la reazione aumenta la sua velocità in entrambi i sensi; quindi l'aumento di temperatura migliora la velocità di reazione (cinetica) ma peggiora la resa della reazione (termodinamica)

2) **diminuire E_a** : in questo caso si devono utilizzare dei catalizzatori.

5.2.2.4 Teoria del complesso attivato

Si tratta di un ulteriore aspetto della teoria degli urti molecolari che chiarisce l'importanza di E_a negli studi cinetici delle reazioni chimiche. Nella teoria degli urti, quando due molecole di reagenti si scontrano, convertono la loro energia cinetica in energia potenziale, precisamente in energia vibrazionale: durante l'urto i legami, che normalmente vibrano, aumentano improvvisamente l'ampiezza delle oscillazioni fino a rottura dei legami stessi se l'energia sviluppata dall'urto è pari o maggiore di E_a ; se ciò avviene i frammenti si ricombinano insieme formando i prodotti della reazione (urto efficace). Se al contrario l'energia non è sufficiente a spezzare i legami allora le oscillazioni dopo l'urto si smorzano ed i reagenti rimangono inalterati (urto non efficace). Questo meccanismo prevede durante l'urto la formazione di un composto intermedio tra reagenti e prodotti, detto **complesso attivato o stato di transizione**. Per esempio nella seguente reazione:



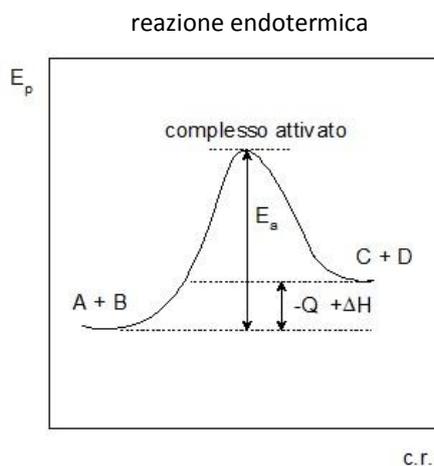
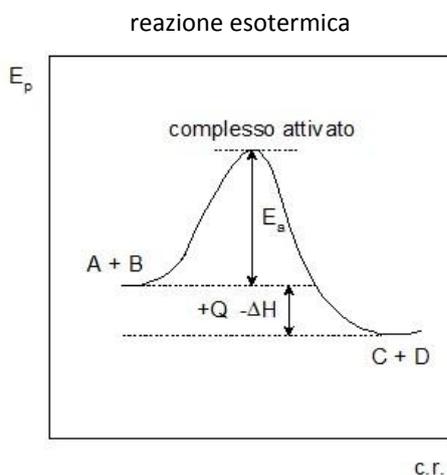
Nel complesso attivato i legami dei reagenti sono parzialmente rotti e sono già parzialmente formati i legami dei prodotti. Si tratta quindi di un prodotto che spesso non può essere isolato dall'ambiente di reazione vista la sua vita brevissima, data l'alta instabilità.

Consideriamo la seguente reazione: $A + B \longrightarrow C + D$

La formazione del relativo complesso attivato può essere descritta utilizzando il **profilo energetico della reazione**, cioè un grafico in cui viene mostrato come varia l'energia potenziale del sistema E_p in funzione delle coordinate di reazione (c.r.) che rappresentano l'andamento della reazione.

Ai lati del grafico sono presenti, al loro livello di energia, reagenti e prodotti; si possono distinguere due casi:

- reazione esotermica: i prodotti hanno energia inferiore ai reagenti; la differenza di energia è il calore liberato nella reazione; quindi $+Q = -\Delta H$
- reazione endotermica: i prodotti hanno energia maggiore dei reagenti; la differenza di energia è il calore assorbito nella reazione; quindi $-Q = +\Delta H$



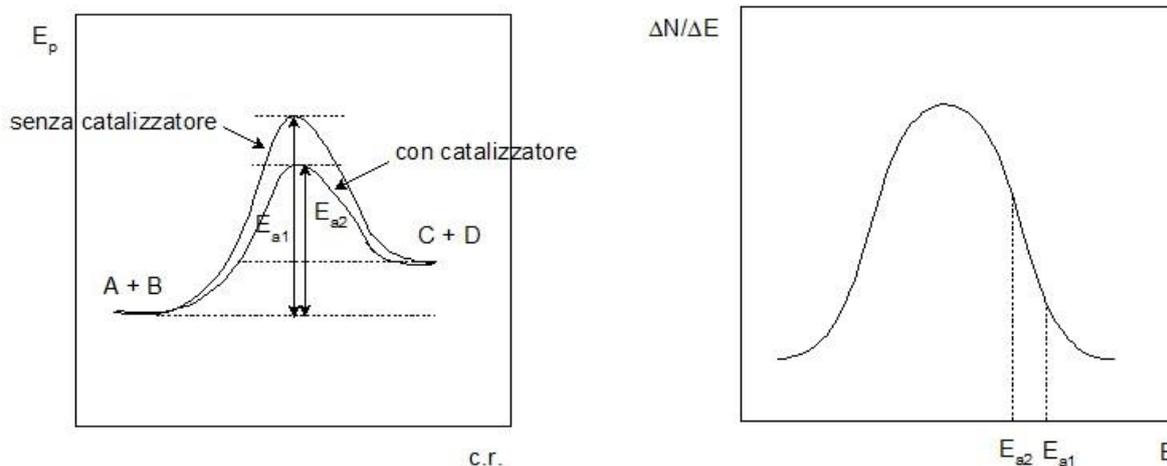
In entrambi i casi il **complesso attivato** si trova al centro del grafico, sulla cima della curva di energia potenziale. Infatti quando A e B reagiscono si avvicinano, l'energia potenziale cresce, fino a raggiungere un massimo durante l'urto, in cui tutta l'energia cinetica viene trasformata in E_p di tipo vibrazionale (massimo della curva).

La distanza nel grafico tra i reagenti ed il complesso attivato è l'**energia di attivazione** E_a o barriera di attivazione. Da notare che a parità di altre condizioni, l' E_a di una reazione endotermica è sempre maggiore dell' E_a di una reazione esotermica e ciò conferma la tendenziale lentezza delle reazioni endotermiche.

La cinetica della reazione si può spiegare in modo semplice: se durante l'urto l'energia potenziale sviluppata (derivante dalla conversione dell'energia cinetica delle molecole di reagenti che si urtano) è pari o superiore a E_a il sistema raggiunge il complesso attivato (cima della curva di potenziale) superando la barriera di attivazione ed evolvendo spontaneamente verso i prodotti. In questo caso si è avuto un urto efficace. Se, al contrario, l'energia potenziale sviluppata durante l'urto non è stata sufficiente a superare la barriera di attivazione allora il sistema ritorna verso i reagenti e la reazione non avviene. In questo caso si è avuto un urto non efficace. Se la reazione è un equilibrio allora la curva di energia potenziale può anche essere percorsa in senso inverso. Naturalmente se la reazione ha un valore di E_a piccolo allora la reazione avviene velocemente, in quanto ad una certa temperatura si ha un gran numero di urti efficaci; si può dire che le molecole di reagenti sono molto reattive tra loro. Se invece la reazione è caratterizzata da un valore di E_a grande allora la reazione avviene lentamente (al limite non avviene anche se la termodinamica del processo è favorevole, cioè $\Delta G < 0$). In questo caso si può dire che le molecole di reattivi sono molto stabili cioè poco reattive tra loro. Quindi E_a dipende solo dalla forza dei legami presenti nei reattivi: più tali legami sono forti, più i reagenti sono stabili e quindi, avendo poca tendenza a reagire, la loro reazione avrà un valore di E_a grande e quindi una bassa velocità di reazione.

5.2.2.5 Catalisi e catalizzatori

I **catalizzatori** (termine coniato da Berzelius) hanno la funzione di aumentare la velocità di reazione senza alterarsi né fisicamente né chimicamente; partecipano comunque alla reazione che catalizzano anche se non vengono consumati. In qualche raro caso rallentano la reazione: in questo caso sono detti inibitori (catalisi negativa). Il catalizzatore agisce abbassando il livello energetico del complesso attivato e quindi diminuendo l'energia di attivazione E_a : in tal modo un maggior numero di urti risulta efficace per cui, senza agire sulla temperatura, si ha un aumento della velocità di reazione. Questa azione è detta **catalisi** e si attua attraverso una modifica del meccanismo di reazione: i reagenti non reagiscono direttamente tra loro per urto ma, a contatto con il catalizzatore, danno una sequenza di reazioni più o meno complessa che alla fine produce i reagenti e lascia inalterato il catalizzatore.



Il profilo energetico della reazione (per esempio di una reazione esotermica) si modifica in presenza di un catalizzatore: si abbassa la barriera di attivazione a causa dell'abbassamento della posizione del complesso attivato e quindi sarà più facile che in un urto si rompano i legami dei reagenti, che risultano in qualche modo "indeboliti" dall'interazione reagenti-catalizzatore.

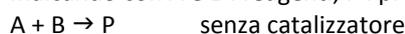
Come si vede nella distribuzione di Maxwell-Boltzmann in assenza di catalizzatore possono dare un urto efficace solo le molecole con energia pari o maggiore di E_{a1} (area del grafico a destra di E_{a1}); in presenza di un catalizzatore l'energia di attivazione della stessa reazione si abbassa e diventa E_{a2} : è evidente che aumenta nettamente la frazione di molecole in grado di dare un urto efficace (area a destra di E_{a2}): ciò comporta un aumento della velocità di reazione.

E' importante sottolineare che un catalizzatore non ha nessun effetto sulla termodinamica dell'equilibrio cioè non modifica la K di equilibrio; infatti aumenta in egual misura sia la velocità della reazione diretta che la velocità della reazione inversa e quindi consente soltanto un più rapido raggiungimento della situazione di equilibrio termodinamico.

Una catalizzatore, per essere tale, deve possedere le seguenti **caratteristiche**:

1) al termine della reazione deve ritrovarsi inalterato chimicamente, cioè non deve essere consumato:

indicando con A e B i reagenti, P i prodotti e X il catalizzatore si deve avere la seguente situazione:



2) catalizza sia la reazione diretta che quella inversa di un certo equilibrio: ad esempio il Ni catalizza sia le reazioni di idrogenazione che di deidrogenazione, l' H_3O^+ catalizza sia le reazioni di esterificazione che di idrolisi

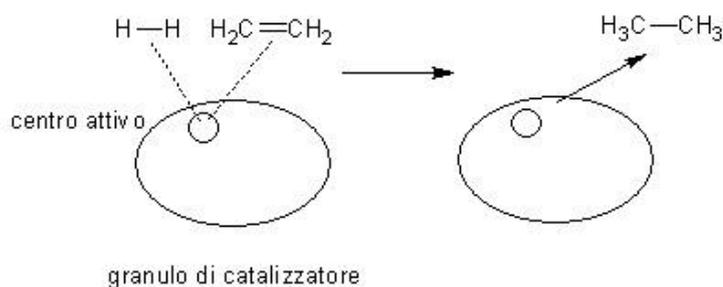
3) il catalizzatore è presente in quantità minima rispetto ai reagenti

A seconda del meccanismo di reazione si possono distinguere vari **tipi di catalisi**:

1) catalisi omogenea: il catalizzatore si trova nello stesso stato fisico dei reagenti; ad esempio si ha catalisi omogenea nelle reazioni di idrolisi: il catalizzatore è un acido forte sciolto all'interno della soluzione dei reagenti. In questo caso la velocità di reazione dipende dalla concentrazione del catalizzatore

2) catalisi eterogenea: il catalizzatore è in genere un solido mentre i reagenti sono liquidi o gassosi. L'attività catalitica dipende dalla superficie del catalizzatore, che deve essere finemente suddiviso e quindi con una grande superficie di contatto. La catalisi si realizza grazie ai centri attivi presenti sulla superficie di catalizzatore: si tratta di punti specifici presenti sui granuli di catalizzatore in cui sono presenti valenze non saturate dal reticolo cristallino, disponibili quindi ad adsorbire i reagenti con legami deboli (dipolo-dipolo, van der Waals, ecc.) che trattengono le molecole di reagenti sulla superficie ed indeboliscono i legami preesistenti, facilitando la reazione. In seguito i prodotti si staccano dal centro attivo che è di nuovo disponibile per una ulteriore azione di catalisi.

Ad esempio nell'idrogenazione catalitica dell'etilene con produzione dell'etano si ha:



Il Pt, Ni, Pd ecc. sono ottimi catalizzatori per le reazioni di idrogenazione e deidrogenazione (ossidazione), a conferma che un catalizzatore può accelerare sia una reazione diretta che la reazione inversa. In questo caso la velocità di reazione dipende dalla finezza di macinazione del catalizzatore cioè dalla superficie di contatto tra catalizzatore e reagenti.

La presenza di particolari sostanze, **dette inibitori o veleni**, riduce o annulla l'azione catalitica: i veleni vengono adsorbiti in modo permanente dai centri attivi che vengono quindi bloccati.

3) catalisi enzimatica: gli enzimi sono proteine ad alto peso molecolare, con catene ripiegate e stabilizzate da legami intramolecolari (per esempio legami a idrogeno) per formare una particolare struttura spaziale, determinata geneticamente dall'organismo che contiene l'enzima. In tale struttura è presente una "cavità" (sito attivo) all'interno della quale trova posto il substrato per cui l'enzima è specifico: il substrato si adatta all'enzima come la chiave alla propria serratura. In tal modo vengono catalizzate moltissime reazioni biologiche con grande efficienza e specificità.