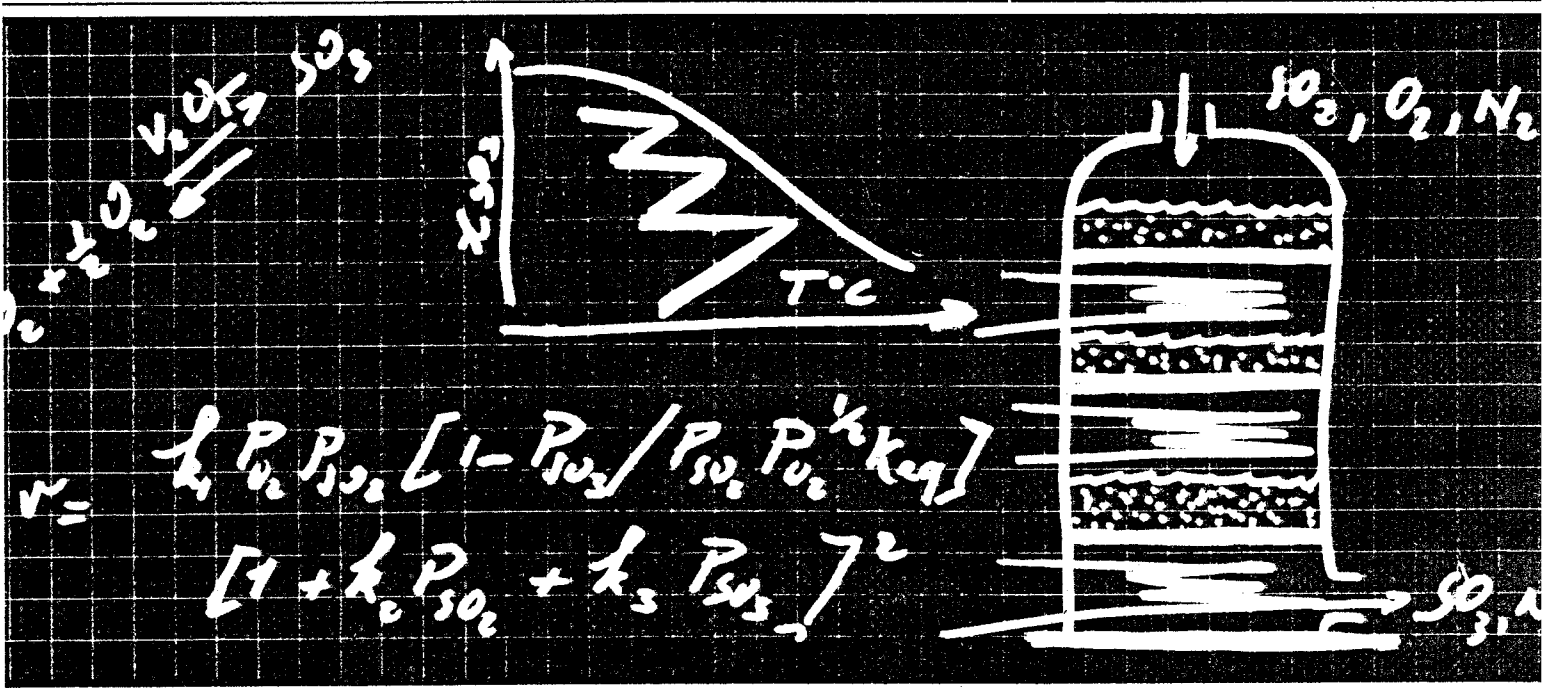


615

G. Natta, I. Pasquon, P. Centola

# PRINCIPI della CHIMICA INDUSTRIALE

2. catalisi e cinetica applicata  
alle reazioni dell'industria chimica.  
reattori industriali



clup

# PRINCIPI DELLA CHIMICA INDUSTRIALE

GIULIO NATTA

Premio Nobel per la Chimica

ITALO PASQUON

*Professore ordinario di Chimica Industriale al Politecnico di Milano*

PAOLO CENTOLA

*Professore incaricato di Processi per la riduzione degli inquinanti nell'industria chimica e assistente ordinario nel Politecnico di Milano*

VOLUME SECONDO

**Catalisi e cinetica applicate alle reazioni  
dell'industria chimica. Reattori industriali**

clup

finito di stampare nell'ottobre 1978  
presso le grafiche G.V., via scevola 4, milano  
per conto della clup, cooperativa libreria universitaria del politecnico,  
piazza leonardo da vinci 32, milano

copyright © clup, milano  
prima edizione: ottobre 1978  
ISBN 88-7005-384-9

# PIANO GENERALE DELL'OPERA

## VOLUME I

G. Natta, I. Pasquon

Applicazioni della Termodinamica  
alle reazioni della grande industria chimica

## VOLUME II

G. Natta, I. Pasquon, P. Centola

Catalisi e cinetica applicata alle reazioni  
dell'industria chimica. Reattori industriali

## VOLUME III

G. Natta, I. Pasquon, G. F. Guerreri

Metodi di separazione e purificazione e  
loro applicazione ai processi industriali

## VOLUME IV

G. Natta, I. Pasquon, G. F. Pregaglia

Processi della grande industria chimica: esempi e  
criteri di scelta e di realizzazione

## INTRODUZIONE AL II VOLUME

*Un'importanza particolare, nell'ambito della chimica industriale, rivestono le condizioni operative (temperatura e pressione di esercizio, tempi di reazione, presenza o meno di catalizzatore, ecc.) e il tipo di apparecchiature scelti per realizzare le reazioni che stanno alla base dei processi chimici.*

*In taluni casi lo studio della termodinamica delle reazioni, seguendo i criteri riportati nel primo volume, consente di trarre conclusioni al riguardo; in generale, però, è necessario disporre anche di dati cinetici e, per le reazioni catalizzate, di informazioni sulle caratteristiche del catalizzatore.*

*L'impiego critico di questi vari dati necessita una loro acquisizione, da parte del tecnico, il più possibile «ragionata». Al limite, tali dati dovrebbero poter essere dedotti attraverso procedimenti logici, a partire da poche nozioni fondamentali. Purtroppo, se ciò è possibile in taluni settori della termodinamica, non così dicasi per la catalisi e la cinetica, che rimangono due scienze profondamente sperimentali, nel senso che i dati di tipo cinetico e catalitico sono acquisibili, quasi esclusivamente, per via sperimentale. In particolare, soltanto dallo studio del comportamento cinetico di una reazione è possibile dedurre il volume dell'apparecchiatura (reattore) nella quale si dovrà operare, e soltanto una profonda conoscenza dei fenomeni catalitici e delle ipotesi avanzate per interpretare il comportamento di catalizzatori consente di seguire con senso critico l'andamento di una reazione catalizzata, e di orientare le ricerche per ottenere nuovi catalizzatori, o per migliorare quelli esistenti.*

*In questo volume, dopo alcuni richiami di cinetica elementare, necessari per una comprensione degli argomenti, vengono illustrati, in modo essenzialmente propedeutico, gli aspetti fondamentali della catalisi industriale, il comportamento cinetico dei diversi tipi di reazioni di interesse per la grande industria chimica e i tipi di reattori utilizzati nella pratica industriale.*

*Un caso particolare è rappresentato dai processi di polimerizzazione, essendo un polimero una miscela di molecole di diversa lunghezza, per cui, in questo caso, oltre ai dati di tipo puramente cinetico, è necessario disporre anche di informazioni sui pesi molecolari medi e sulla distribuzione dei pesi molecolari dei prodotti ottenuti.*

*Tutte le parti sono corredate con esempi scelti tra processi industriali e con i riferimenti bibliografici necessari per l'approfondimento dei vari argomenti.*

*Il criterio adottato per presentare i diversi argomenti ha condotto ad inevitabili ripetizioni, poichè ogni reazione può essere considerata per le sue caratteristiche cinetiche e catalitiche e per il tipo di apparecchiatura utilizzata per condurla.*

*Nell'ultimo capitolo si è cercato, nella maggior parte dei casi, di «dedurre» in modo qualitativo, o per lo meno di giustificare, le caratteristiche dei reattori utilizzati per alcuni processi industriali, sia organici che inorganici, sulla base delle caratte-*

*ristiche termodinamiche, termochimiche, cinetiche, ecc. delle reazioni considerate, senza tuttavia fare ricorso ai procedimenti utilizzati per il calcolo dei reattori chimici.*

*È necessario sottolineare a questo proposito che non sempre i dati cinetici e quelli riguardanti il comportamento dei catalizzatori vengono utilizzati appieno, in modo quantitativo, in sede di progettazione, o di condotta dei processi, ma la loro conoscenza rimane fondamentale per la « comprensione » e la condotta critica dei processi, per la loro analisi critica anche sul piano economico, nonchè per l'approfondimento delle conoscenze sul comportamento delle reazioni e delle apparecchiature chimiche.*

Milano, Marzo 1977

GLI AUTORI

## INDICE

INTRODUZIONE AL II VOLUME . . . . .	I
-------------------------------------	---

### CAPITOLO I

#### DEFINIZIONI E RICHIAMI

1. Velocità di reazione . . . . .	1
2. Osservazione sulla forma delle equazioni di velocità . . . . .	2
3. Ordine e molecolarità formale . . . . .	3
4. Reazioni cineticamente semplici e reazioni cineticamente complesse	4
5. Equazione di Arrhenius . . . . .	4
6. Energia di attivazione . . . . .	5
7. Relazione tra costante di velocità e costante di equilibrio . . . . .	6
8. Effetto della temperatura sulle velocità di reazione - Osservazioni	9
9. Cenni sulle teorie cinetiche . . . . .	11
10. Reazioni in sistemi reali . . . . .	20
11. Tempo di reazione, tempo di contatto, velocità spaziale . . . . .	24
12. Velocità di reazione in sistemi attraversati da flusso di materia - Equazione fondamentale dei reattori continui . . . . .	25
13. Isoterme e isocrone di reazione - Curve a resa costante . . . . .	27
14. Resa, conversione, selettività . . . . .	30
15. Attivazione delle reazioni chimiche . . . . .	30
Documentazione . . . . .	35
Bibliografia . . . . .	36

### CAPITOLO II

#### CATALISI E CATALIZZATORI INDUSTRIALI

<i>Premessa</i> . . . . .	37
A) <i>Caratteristiche e proprietà generali dei catalizzatori e del fenomeno ca- talitico</i>	
1. Il fenomeno catalitico . . . . .	38

## VIII

2. Classificazione e tipi di catalizzatori . . . . .	44
3. Attività e selettività dei catalizzatori . . . . .	46
4. Fattori che condizionano o determinano l'attività catalitica in catalisi omogenea . . . . .	48
5. Fattori che condizionano o determinano l'attività catalitica in catalisi eterogenea . . . . .	49
6. Veleni e durata dei catalizzatori . . . . .	56
7. Invecchiamento dei catalizzatori eterogenei . . . . .	57
8. Caratteristiche meccaniche e conducibilità termica dei catalizzatori eterogenei . . . . .	59
9. Promotori . . . . .	59
10. Metodi di preparazione di catalizzatori solidi - Supporti . . . . .	61
11. Catalizzatori misti in generale . . . . .	66
12. Misure di area superficiale e di porosità . . . . .	67
 B) <i>Catalizzatori acidi o basici</i>	
1. Tipi di catalizzatori . . . . .	70
2. Intermedi di reazione . . . . .	71
3. Esempi di reazioni di interesse industriale . . . . .	73
4. Caratteristiche e criteri di selezione di catalizzatori acidi . . . . .	83
 C) <i>Catalizzatori di ossido-riduzione</i>	
1. Catalizzatori di idrogenazione . . . . .	89
2. Catalizzatori di deidrogenazione . . . . .	96
3. Catalizzatori di idrogenolisi . . . . .	98
4. Catalizzatori di ossidazione, ammonossidazione, clorurazione, ossiclorurazione e conversione . . . . .	99
5. Reazione di clorurazione e di ossiclorurazione . . . . .	108
6. Reazioni di conversione del CO e di idrocarburi saturi leggeri . . . . .	110
7. Caratteristiche e criteri di selezione di catalizzatori di ossido-riduzione - Teorie della catalisi (cenni) . . . . .	112
 D) <i>Catalizzatori polifunzionali</i>	
1. Introduzione . . . . .	124
2. Catalizzatori di reforming . . . . .	125
3. Catalizzatori per il trattamento con idrogeno di frazioni petrolifere e catalizzatori di dismutazione di olefine . . . . .	126
4. Caratteristiche e criteri di selezione di catalizzatori polifunzionali (esempi) . . . . .	128



E) <i>Catalizzatori a base di composti metallorganici</i>	
1. Premessa . . . . .	130
2. Reazioni di inserzione del CO . . . . .	131
3. Reazioni di oligomerizzazione, dimerizzazione e codimerizzazione . . . . .	131
4. Caratteristiche e criteri di selezione di catalizzatori a base di composti di metalli di transizione (generalità) . . . . .	132
F) <i>Progettazione di catalizzatori eterogenei industriali (esempi)</i>	
1. Introduzione . . . . .	138
2. Esempi . . . . .	139
Documentazione . . . . .	144
Bibliografia . . . . .	145

### CAPITOLO III

#### CARATTERIZZAZIONE DEL COMPORTAMENTO CINETICO DEI SISTEMI CHIMICI

<i>Premessa e osservazioni sull'ottenimento dei dati sperimentali</i> . . . . .	153
A) <i>Equazioni di velocità per sistemi in regime chimico</i>	
1. Criteri generali per l'ottenimento delle equazioni di velocità . . . . .	156
2. Principali tipi di equazioni di velocità . . . . .	157
3. Determinazione dei parametri e verifica dell'applicabilità delle equazioni di velocità . . . . .	159
4. Osservazioni sulle equazioni di velocità e sui meccanismi cinetici di reazione . . . . .	165
5. Caratteristiche cinetiche di reazioni tipo . . . . .	166
6. Osservazioni sull'ottenimento delle equazioni di velocità . . . . .	173
7. Sistemi omogenei . . . . .	174
8. Reazioni tra gas catalizzate da solidi . . . . .	214
B) <i>Equazioni di velocità per reazioni cineticamente condizionate da fenomeni fisici</i>	
1. Premessa . . . . .	234
2. Reazioni gas-liquido (e liquido-liquido) . . . . .	235
3. Reazioni tra fluidi catalizzate da solidi . . . . .	249
4. Reazioni fluido-solido, non catalizzate . . . . .	255

5. Processi elettrochimici . . . . .	270
Documentazione . . . . .	282
Bibliografia . . . . .	283

## CAPITOLO IV

### REAZIONI DI POLIMERIZZAZIONE

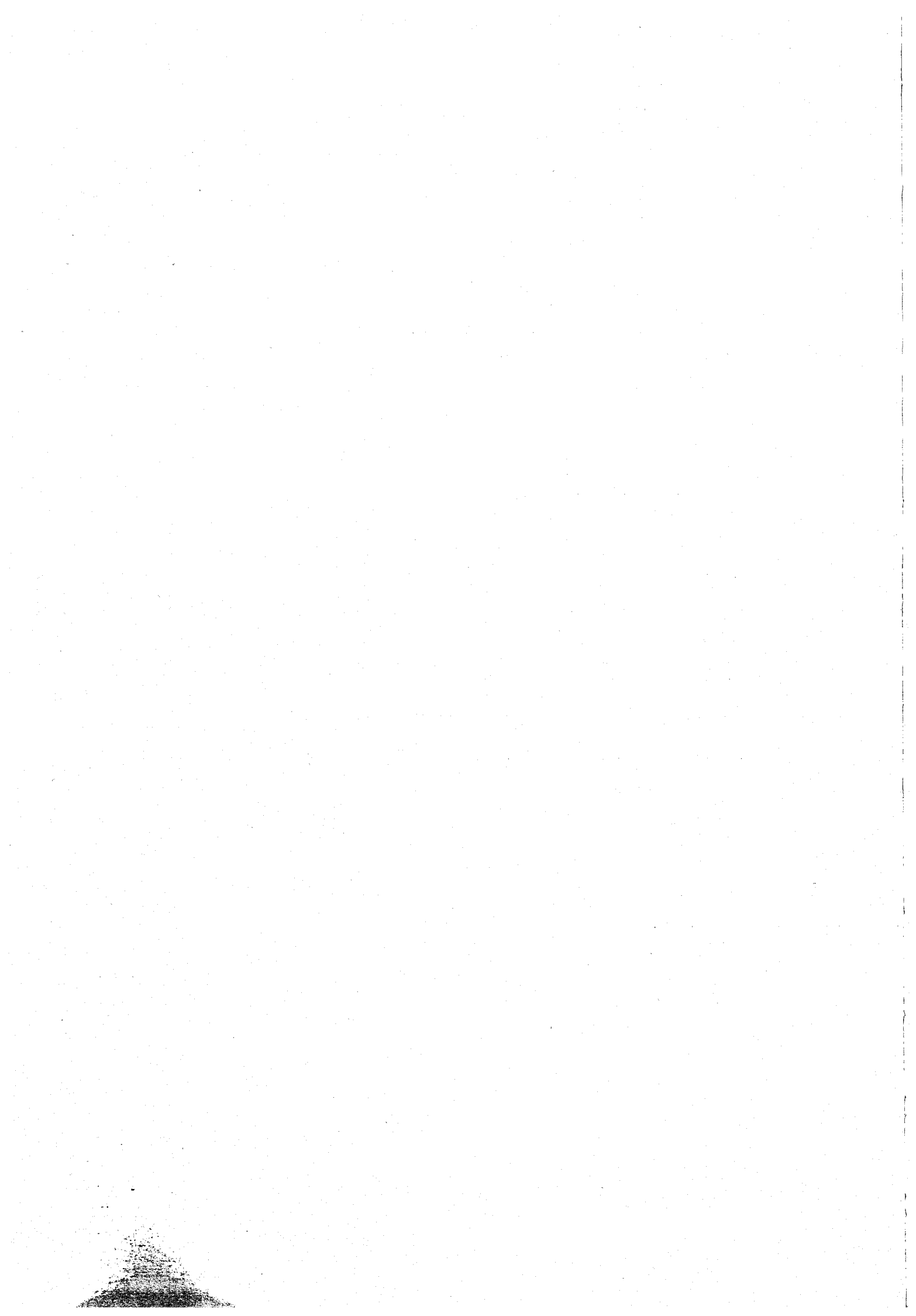
1. Premessa . . . . .	289
2. Generalità e definizioni . . . . .	289
3. Reazioni di policondensazione - Reazioni a schema diramante . . . . .	303
4. Reazioni di poliaddizione a schema diramante . . . . .	328
5. Reazioni di poliaddizione a schema lineare a stadi successivi . . . . .	329
6. Caratteristiche delle reazioni di poliaddizione a catena . . . . .	337
7. Polimerizzazioni radicaliche . . . . .	343
8. Polimerizzazioni di tipo cationico convenzionale . . . . .	380
9. Polimerizzazioni di tipo anionico convenzionale . . . . .	389
10. Polimerizzazioni anioniche coordinate - Polimerizzazione stereospecifica . . . . .	396
11. Reazioni di copolimerizzazione . . . . .	403
Documentazione . . . . .	419
Bibliografia . . . . .	420

## CAPITOLO V

### REATTORI INDUSTRIALI E CRITERI GENERALI PER LA CONDOTTA DELLE REAZIONI

Premessa . . . . .	427
A) <i>Tipi di reattori e loro caratteristiche</i>	
1. Modelli di reattori ideali discontinui, semi-continui e continui . . . . .	429
2. Criteri generali di scelta per l'impiego di reattori discontinui o continui miscelati o a flusso longitudinale . . . . .	430
2. Principali tipi di reattori industriali . . . . .	434
B) <i>Reattori industriali: esempi e criteri di scelta</i>	
1. Reazioni endotermiche tra reagenti fluidi, non catalizzate o catalizzate in sistema gassoso . . . . .	446

2. Reazioni endotermiche catalizzate in sistema fluido-solido . . . . .	456
3. Reazioni endotermiche non catalizzate a cui partecipano reagenti solidi . . . . .	465
4. Reazioni endotermiche condotte per via elettrochimica . . . . .	475
5. Reazioni altamente esotermiche tra reagenti fluidi condotte in reattori a fiamma . . . . .	484
6. Altre reazioni esotermiche in fase gas attivate termicamente . . . . .	492
7. Reazioni altamente esotermiche interessate da un reagente solido . . . . .	493
8. Reazioni esotermiche tra gas catalizzate da solidi . . . . .	499
9. Reazioni mediamente esotermiche interessate da equilibrio, catalizzate da solidi . . . . .	512
10. Reazioni esotermiche liquido-liquido . . . . .	526
11. Reazioni esotermiche gas (o vapore) - liquido . . . . .	532
12. Reazioni liquido-solido . . . . .	545
13. Reazioni gas - liquido - solido . . . . .	552
14. Processi fotochimici . . . . .	556
15. Processi di polimerizzazione . . . . .	561
Documentazione . . . . .	571
Bibliografia . . . . .	572
INDICE ANALITICO . . . . .	575



## CAPITOLO I

### DEFINIZIONI E RICHIAMI

#### 1. Velocità di reazione

Si consideri la reazione



Si supponga di farla avvenire in un sistema chiuso agli scambi di materia con l'ambiente. La sua velocità, riferita ad uno dei reagenti — o ad uno dei prodotti — può essere definita come variazione del numero di moli del reagente — o prodotto — per unità di volume del sistema, nell'unità di tempo; ad esempio per il reagente  $A$ :

$$(2, I) \quad v_A = - \frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt};$$

ove:  $v_A$  = velocità di reazione riferita ad  $A$ ;  $n_A$  = numero di moli di  $A$  nel sistema;  $V$  = volume istantaneo del sistema;  $t$  = tempo.

Se il volume del sistema è costante la (2, I) si può scrivere:

$$(3, I) \quad v_A = - dC_A/dt;$$

ove:  $C_A$  = concentrazione di  $A$  nel sistema.

Se il sistema è soggetto a variazione di volume, per il reagente  $A$ , si ha:

$$(4, I) \quad \frac{dC_A}{dt} = \frac{d(n_A/V)}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} - \frac{n_A}{V^2} \frac{dV}{dt},$$

e si ottiene:

$$(5, I) \quad v_A = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{dC_A}{dt} - \frac{n_A}{V^2} \frac{dV}{dt}.$$

Diversi autori definiscono la velocità di reazione secondo la (3, I) ma, per sistemi interessati da sensibili variazioni di volume nel corso della reazione, tale definizione può dar luogo ad interpretazioni errate [1]. Nella maggior parte dei casi tuttavia le due definizioni possono essere utilizzate indifferentemente.

Per definire la velocità della (1, I) senza fare riferimento ad un dato reagente o prodotto, è opportuno scrivere:

$$(6, I) \quad v = v_i / \nu_i,$$

ove:  $v$  = velocità di reazione;  $v_i$  = velocità di reazione riferita alla specie  $i$ ;  $\nu_i$  = coefficiente stechiometrico relativo alla specie  $i$ .

Per la reazione (1, I) condotta a  $V$  costante e *supposto che non sia interessata dalla formazione di prodotti intermedi o secondari* (diversi cioè da  $R$ ) sussistono le seguenti relazioni:

$$(7, I) \quad v = -\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{r} \frac{dC_R}{dt}.$$

Per la definizione di velocità di reazione in sistemi aperti, attraversati da flusso di materia, si rinvia al paragrafo 12 di questo capitolo.

## 2. Osservazione sulla forma delle equazioni di velocità

Si consideri la reazione irreversibile:



ove  $A$ ,  $B$  e  $R$  sono *gas ideali*.

Supponiamo che la velocità di formazione delle molecole  $R$  sia proporzionale al numero di urti binari delle molecole  $A$  con le molecole  $B$ , per unità di volume e per unità di tempo. Si dimostra che detto numero di urti è proporzionale al prodotto delle concentrazioni  $C_A C_B$ .

Per l'ipotesi fatta, si ha quindi per la (8, I):

$$(9, I) \quad v = k C_A C_B;$$

$k$  prende il nome di *costante di velocità* ed è funzione della temperatura.

Allo stesso modo, per una reazione *tra gas ideali* del tipo:



se si ammette che la formazione di  $R$  sia conseguenza di un incontro simultaneo di una molecola di  $A$  con due molecole di  $B$  — cosa che in pratica si verifica solo in rari casi — si avrà:

$$(11, I) \quad v = k C_A C_B^2.$$

La forma delle equazioni (9, I) e (11, I) è una conseguenza diretta delle ipotesi fatte sulla natura dell'atto di reazione, ossia che questo sia un urto contemporaneo tra un certo numero di molecole reagenti.

*A priori, prescindendo cioè dalla natura del meccanismo di reazione, non è possibile scrivere l'espressione della velocità di una reazione, neppure se la sua stechiometria è molto semplice.*

Si vedrà più avanti che le equazioni di velocità delle reazioni chimiche possono assumere forme diverse a seconda dei casi.

La forma di queste equazioni si deduce per via sperimentale.

Dagli esempi sopra riportati si osserva che le dimensioni delle costanti di velocità dipendono dalla forma dell'equazione di velocità. Ad esempio, nell'equazione (9, I),  $v$  è espresso in (moli) (litro)<sup>-1</sup> (sec)<sup>-1</sup> e  $k$  in (moli)<sup>-1</sup> (litro) (sec)<sup>-1</sup>.

Per gli esempi riportati in questo paragrafo la costante di velocità è numericamente uguale alla velocità delle singole reazioni considerate, quando la concentrazione di ogni reagente è unitaria.

### 3. Ordine e molecolarità formale

Si consideri la reazione (1, I). Si supponga che la sua velocità sia rappresentabile con buona approssimazione dalla relazione:

$$(12, I) \quad v = k C_A^\alpha C_B^\beta$$

ove:  $\alpha$  e  $\beta$  = esponenti empirici, non necessariamente uguali rispettivamente ad  $a$  e a  $b$ ;  $\alpha$  e  $\beta$  possono assumere valori interi o frazionari, positivi, negativi o nulli.

Si definisce, per la reazione considerata:

- molecolarità formale, la somma dei coefficienti stechiometrici  $a + b$ ;
- molecolarità apparente, o meglio ordine della reazione, la somma degli esponenti  $\alpha + \beta$ .

Per la reazione considerata, l'ordine rispetto al reagente  $A$  è  $\alpha$  e quello rispetto al reagente  $B$  è  $\beta$ .

È corretto parlare di ordine solamente se la velocità è proporzionale al prodotto di concentrazioni di reagenti elevate a una potenza.

L'ordine di una reazione si determina per via sperimentale.

#### 4. Reazioni cineticamente semplici e reazioni cineticamente complesse

Per le reazioni (8, I) e (10, I) considerate nel paragrafo 2, tenuto conto delle ipotesi introdotte (l'atto di reazione è un semplice incontro delle molecole reagenti), la molecolarità formale è uguale all'ordine.

Queste reazioni si definiscono anche *cineticamente semplici*. Per queste reazioni la molecolarità apparente (ordine) è anche la molecolarità reale, o semplicemente *molecolarità*, ed è uguale al numero di molecole che partecipano all'atto elementare di reazione. La molecolarità reale si può definire solo per reazioni cineticamente semplici, o per atti elementari cineticamente semplici di reazioni cineticamente complesse; il suo valore è sovente uguale ad 1 o a 2 e in pochi casi uguale a 3. Non si conoscono reazioni aventi molecolarità superiore a 3.

Le reazioni non cineticamente semplici si definiscono *cineticamente complesse*.

Senza un'adeguata ricerca sperimentale non è possibile stabilire a priori se una data reazione è cineticamente semplice o cineticamente complessa. Ad esempio, i testi più classici di cinetica, scritti da cinquanta anni a questa parte, riportano come esempio di reazione cineticamente semplice la reazione  $H_2 + I_2 \rightarrow 2 HI$ . Recentemente [2] è stato mostrato che questa reazione non è bimolecolare e che potrebbe essere interessata da uno stadio elementare avente molecolarità uguale a tre, al quale partecipano due atomi di iodo e una molecola di idrogeno ( $2 I + H_2 \rightarrow 2 HI$ ). Questa ipotesi era già stata avanzata da EYRING e da SEMENOV.

Da quanto sopra, risulta che il termine molecolarità si dovrebbe applicare a priori solo agli stadi elementari cineticamente semplici, mentre l'ordine è connesso alla forma delle equazioni empiriche di velocità.

#### 5. Equazione di Arrhenius

L'equazione semi-empirica di ARRHENIUS, proposta nel secolo scorso, mette in evidenza la dipendenza delle costanti di velocità dalla temperatura:

$$(13, I) \quad k = A \exp(-E/RT)$$

ove:  $A$  ed  $E$ , per una data reazione = parametri positivi;  $R$  = costante dei gas;  $T$  = temperatura assoluta.



$A$  prende generalmente il nome di *fattore preesponenziale* o *fattore di frequenza* ed ha le dimensioni di  $k$ .

$E$  è l'*energia di attivazione* (kcal/kmole) secondo ARRHENIUS.

Secondo ARRHENIUS, per una data reazione,  $A$  ed  $E$  sono costanti, almeno per un ampio intervallo di temperatura e di pressione.

Dato il segno di  $E$ , secondo l'equazione di ARRHENIUS,  $k$  è sempre funzione crescente della temperatura.

L'equazione di ARRHENIUS, pur essendo di tipo empirico, è applicabile in molti casi, con buona approssimazione, per ampi intervalli di temperatura e di pressione.

In taluni casi, ad esempio per diverse reazioni in soluzione, la dipendenza di  $k$  dalla temperatura è meglio rappresentata dalla:

$$(14, I) \quad k = AT^\alpha \exp(-E/RT)$$

ove  $\alpha$  è un esponente empirico.

Equazioni del tipo della (14, I) si possono dedurre per via teorica, come verrà meglio illustrato più avanti. Ma anche queste teorie si basano su ipotesi e quindi i risultati ai quali danno luogo non sono a loro volta rigorosi sul piano formale.

## 6. Energia di attivazione

Passando ai logaritmi, la (13, I) diventa (fig. (1, I)):

$$(15, I) \quad \ln k = -\frac{E}{RT} + \text{cost.}$$

La pendenza della retta della fig. (1, I) è proporzionale all'energia di attivazione secondo ARRHENIUS della reazione considerata.

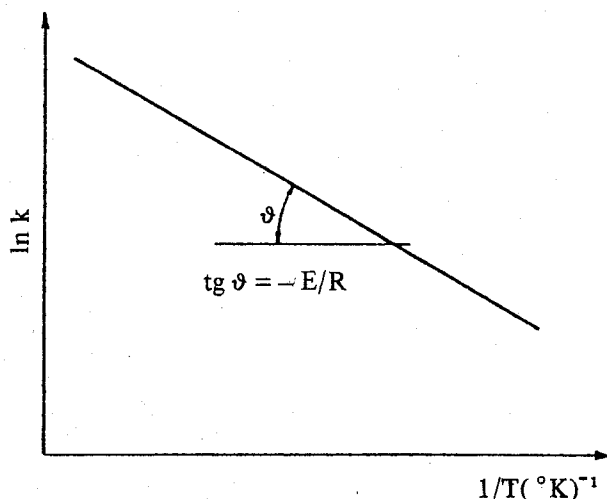


Fig. (1, I) - Diagramma di ARRHENIUS.

In pratica, se non è nota la forma dell'equazione di velocità, non è possibile determinare a priori la costante di velocità e quindi neppure calcolare l'energia di attivazione. Se tuttavia l'equazione è del tipo della (12, I), l'energia di attivazione può essere calcolata dalla sola conoscenza dei valori della velocità iniziale. Infatti, se si considera ad esempio la (12, I), si osserva che per gli stessi valori delle concentrazioni iniziali  $C_{A,0}$  e  $C_{B,0}$  di  $A$  e di  $B$ , si ha, a tutte le temperature:

$$(16, I) \quad \ln v_0 = \ln k + \text{cost.}$$

La pendenza della retta del diagramma della fig. (1, I) è quindi la stessa sia che si riporti in ordinata  $\ln k$  o  $\ln v_0$ , purchè le concentrazioni iniziali dei reagenti siano le stesse alle diverse temperature.

In pratica, per reazioni per le quali l'equazione di velocità non è ancora nota, oppure è diversa dalla (12, I), è sempre possibile riportare  $\log v_0$  in funzione di  $1/T$  per valori costanti delle altre variabili (vedi fig. 2, I); in tale caso, la grandezza  $E_{\text{app.}} = -2,30 R \text{ tg } \theta$  prende il nome di *energia di attivazione apparente*.

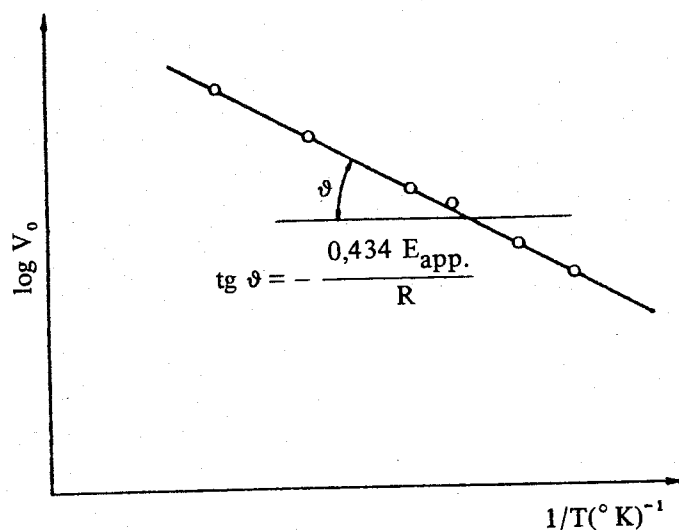


Fig. (2, I) - Determinazione per via grafica dell'energia di attivazione apparente ( $E_{\text{app.}}$ ) di una reazione; o = punti sperimentali.

In molti casi, per un intervallo di temperatura non troppo ampio, i punti sperimentali della fig. (2, I) risultano praticamente allineati.

Le energie di attivazione apparenti assumono generalmente valori positivi, dell'ordine delle migliaia o di poche decine di migliaia di calorie per mole. In qualche caso assumono anche valori negativi.

## 7. Relazione tra costante di velocità e costante di equilibrio

Si consideri la reazione reversibile tra gas ideali:



Si supponga che le velocità verso destra e rispettivamente verso sinistra, si possano rappresentare con le equazioni:

$$(18, I) \quad \vec{v} = k C_A C_B,$$

$$(19, I) \quad \overleftarrow{v} = k_- C_R.$$

Sarà:

$$(20, I) \quad v = \vec{v} - \overleftarrow{v} = k C_A C_B - k_- C_R;$$

ove:  $\vec{v}$  e  $\overleftarrow{v}$  = velocità diretta e rispettivamente inversa della (17, I);  $k$  e  $k_-$  = costante di velocità diretta e rispettivamente inversa;  $v$  = velocità globale effettiva della reazione.

All'equilibrio termodinamico la velocità di reazione è nulla e:

$$(21, I) \quad k C_{A,eq} C_{B,eq} = k_- C_{R,eq};$$

ossia:

$$(22, I) \quad (k/k_-) = (C_R/C_A C_B)_{eq} = K_C;$$

ove:  $K_C$  = costante di equilibrio della reazione, espressa in termini di concentrazioni.

*Per una reazione cinematicamente semplice nei due sensi*, il rapporto tra le costanti di velocità è quindi uguale alla costante di equilibrio espressa in termini di concentrazioni.

Se si fosse espressa la velocità in funzione delle pressioni parziali si sarebbe ottenuta la seguente equazione (deducibile dalla (20, I) sostituendo le pressioni parziali alle concentrazioni):

$$(23, I) \quad v = \frac{k}{(RT)^2} P_A P_B - \frac{k_- P_R}{RT}.$$

All'equilibrio:

$$(24, I) \quad k/k_- RT = (P_R/P_A P_B)_{eq} = K_P.$$

Supposto che le costanti di velocità siano esprimibili con l'equazione di ARRHENIUS (13, I), dalla (22, I) si ottiene:

$$(25, I) \quad \ln K_C = \ln \left( \frac{A}{A_-} \frac{\exp(-E/RT)}{\exp(-E_-/RT)} \right);$$

ossia:

$$(26, I) \quad \ln \frac{A}{A_-} - \frac{E - E_-}{RT} = \ln K_C,$$

ove.  $E$ ,  $A$ ,  $E_-$ ,  $A_-$  = Energia di attivazione e fattore preesponenziale rispettivamente per la reazione diretta e inversa.

Derivando rispetto alla temperatura (per gas ideali  $K_C$  è funzione solo di  $T$ ), si ottiene, supposti  $E$ ,  $E_-$  e  $A$  e  $A_-$  indipendenti dalla temperatura:

$$(27, I) \quad (E - E_-)/RT^2 = d \ln K_C/dT;$$

ma, per l'equazione di VAN'T HOFF applicata a  $K_C$  nel caso considerato:

$$(28, I) \quad d \ln K_C/dT = \Delta U^0/RT^2;$$

ove (vedi vol. I pagg. 26 e 27):

$$\Delta U^0 = \sum_i \nu_i u_i^0 = (\partial U^0/\partial \xi)_{T,P} = (\partial U^0/\partial \xi)_{T,P};$$

ove:  $\Delta U^0$  = energia interna standard della reazione (per i gas ideali  $\Delta U^0$  è funzione della sola  $T$ );  $u_i^0$  = energia interna molare del gas  $i$  nella propria condizione di riferimento (vedi vol. I fig. 1, I pag. 13);  $\nu_i$  = coefficiente stechiometrico;  $\xi$  = grado di avanzamento della reazione.

Risulta quindi, per il caso considerato:

$$(29, I) \quad E - E_- = \Delta U^0.$$

Lo stesso risultato si sarebbe ovviamente ottenuto a partire dalla (24, I).

In taluni testi si trova:

$$(30, I) \quad E - E_- = \Delta H^0 = \sum_i \nu_i h_i^0;$$

ove:  $\Delta H^0$  = entalpia standard di reazione;  $h_i^0$  = entalpia molare dell'individuo chimico  $i$  nel proprio stato di riferimento.

Tenuto presente che per una reazione tra gas ideali è:

$$(31, I) \quad \Delta H^0 = \Delta U^0 + RT \sum_i \nu_i,$$

la (30, I) è corretta solo se la reazione avviene senza variazione del numero di moli o se  $RT \sum_i \nu_i$  è trascurabile rispetto a  $\Delta H^0$ . La relazione (30, I) si sarebbe ottenuta se si fosse scelto come esempio una reazione in soluzione diluita in un solvente (inerte rispetto alla reazione) avente un coefficiente di espansione termica nullo o trascurabile.

In pratica, i  $\Delta G^\circ$  di formazione degli individui chimici non sono generalmente definiti rispetto alle concentrazioni (vedi vol. I capitoli I e II); di conseguenza non lo saranno neppure le costanti di equilibrio dedotte dalla relazione  $\Delta G^\circ = -R T \ln K$ .

Si ricorda che la relazione:  $d \ln K/dT = \Delta H^\circ/R T^2$  sussiste solo per alcuni stati di riferimenti (ad esempio per lo stato scelto per i gas —  $P^{*0} = 1$  — e per lo stato ipotetico a molalità unitaria) (vedi cap. I del vol. I).

Poichè le costanti di velocità sono invece definite con relazioni nelle quali compaiono le concentrazioni, la relazione (30, I) non può essere verificata che in casi particolari.

Si deve inoltre osservare che le equazioni sopra riportate sono state dedotte a partire dall'equazione di *ARRHENIUS*; quindi le energie di attivazione che vi figurano sono quelle secondo *ARRHENIUS*.

L'impiego di equazioni come la (14, I), ove l'energia di attivazione che vi compare è numericamente diversa dall'energia di attivazione secondo *ARRHENIUS*, avrebbe dato luogo ad una equazione diversa dalla (29, I).

Si può però dimostrare, a partire dalla (14, I), passando ai logaritmi e derivando rispetto a  $T$ , che questa equazione si riduce formalmente a quella di *ARRHENIUS*, con lo stesso valore numerico per l'energia di attivazione, se  $\alpha R T \ll E$ . Questa condizione è spesso verificata per  $T$  non molto elevato, poichè  $\alpha$  è generalmente inferiore all'unità ed  $E$  è sovente uguale ad alcune migliaia o poche decine di migliaia di cal/mole.

In pratica, relazioni come la (29, I) e la (30, I) sono da ritenersi a priori sempre approssimate, perchè sono raramente note con esattezza sia la forma dell'equazione di velocità, sia la dipendenza della costante di velocità dalla temperatura.

Non è quindi sostanzialmente errato, da un punto di vista quantitativo, ritenere che, per reazioni (o per stadi elementari semplici di reazioni complesse) interessate da equilibrio e che procedono in modo cineticamente semplice in entrambi i sensi, la differenza tra le energie di attivazione rispettivamente diretta e inversa sia praticamente uguale all'entalpia (o all'energia) standard di reazione.

L'entropia standard di reazione ( $\Delta S^\circ$ ) è invece legata al rapporto tra i fattori preesponenziali.

## 8. Effetto della temperatura sulle velocità di reazione. Osservazioni

Le reazioni chimiche non sono quasi mai cineticamente semplici, e la loro velocità non è sempre esprimibile con equazioni del tipo della (12, I). Ne consegue che, a priori, l'andamento delle velocità di reazione al variare della temperatura, ferme restando le altre condizioni (ad es. concentrazioni dei reagenti costanti), non è simile a quello delle costanti di velocità esprimibili secondo *ARRHENIUS*.

Si possono ad esempio incontrare casi come quelli indicati nella fig. (3, I).

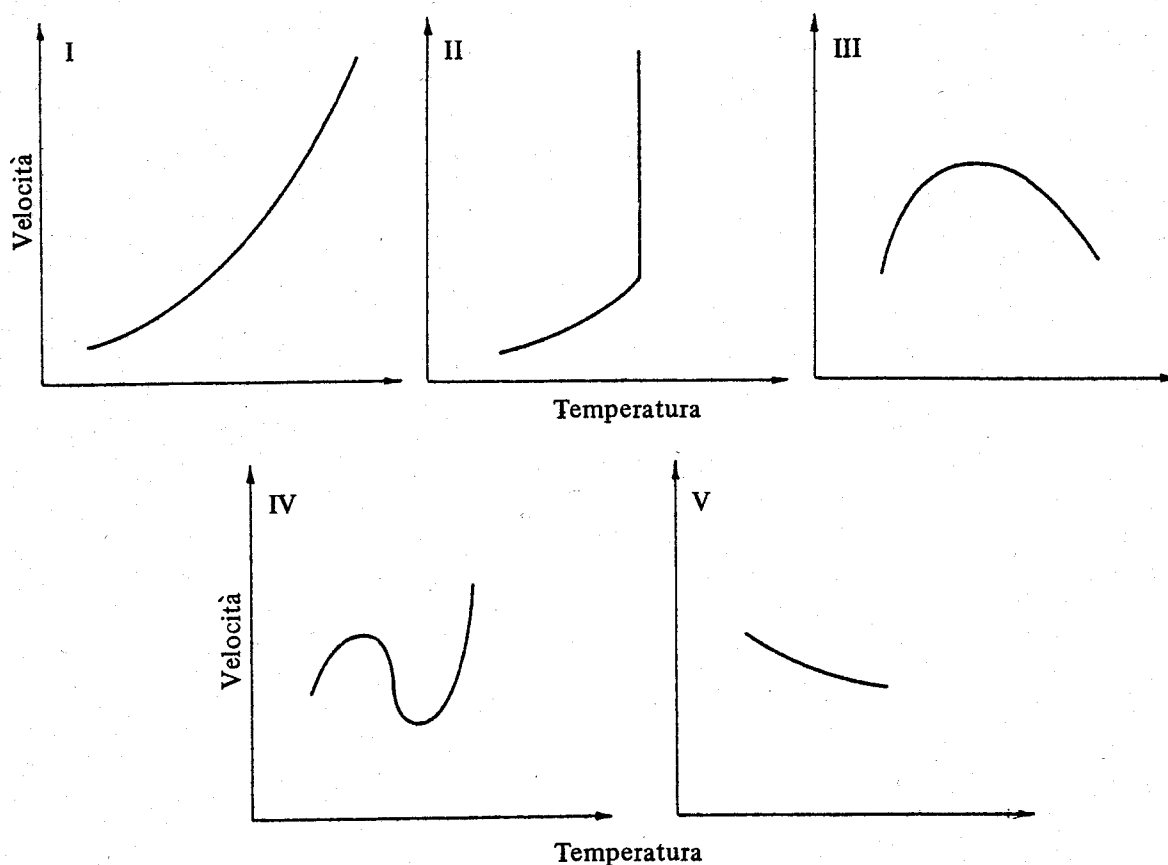


Fig. (3, I) - Varie forme di dipendenza della velocità di reazione dalla temperatura [3].

Il caso I è il più frequente ed è tipico di molte reazioni irreversibili o reversibili, *supposto di valutare la velocità nelle condizioni iniziali*, ossia in assenza dei prodotti della reazione. In tal caso la curva indicata è rappresentabile con un'equazione tipo **ARRHENIUS**.

Il caso II si riscontra ad esempio per reazioni esplosive quando, in corrispondenza di un certo valore della temperatura, la velocità presenta un brusco aumento.

Il caso III si riscontra ad esempio in talune reazioni enzimatiche o catalitiche.

Il caso IV è tipico dell'ossidazione del carbonio ed il caso V si presenta nella reazione di ossidazione di NO a NO<sub>2</sub>.

Per alcuni dei casi precedenti, relativi a sistemi eterogenei, la velocità può essere condizionata, alle più alte temperature, da fenomeni di diffusione di materia, anziché dall'atto chimico vero e proprio di reazione.