

Velocità di reazione unimolecolare



nel caso in cui il **prodotto P** è anch'esso adsorbito sugli stessi siti su cui si adsorbe **A** (**competizione dei reagenti per gli stessi siti**):

la frazione di superficie scoperta è $(1 - \theta_A - \theta_P)$
e si ricavano le espressioni per la copertura:

$$\begin{cases} \theta_A = \frac{\alpha_A P_A}{1 + \alpha_A P_A + \alpha_P P_P} \\ \theta_P = \frac{\alpha_P P_P}{1 + \alpha_A P_A + \alpha_P P_P} \end{cases}$$

La velocità della reazione è:

$$v = k \theta_A = k \frac{\alpha_A P_A}{1 + \alpha_A P_A + \alpha_P P_P}$$

➤ termine al denominatore che contiene la costante di equilibrio di adsorbimento del prodotto e la sua P

➤ a bassa P_A o se il prodotto è più fortemente adsorbito del reagente

$$\alpha_A P_A \ll 1 + \alpha_P P_P$$

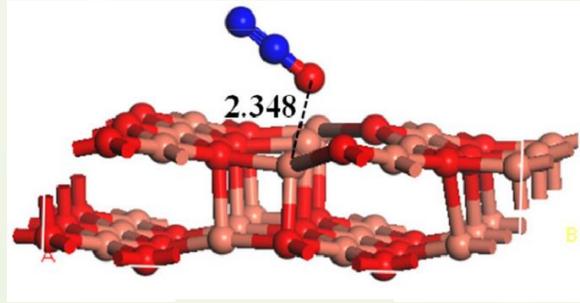
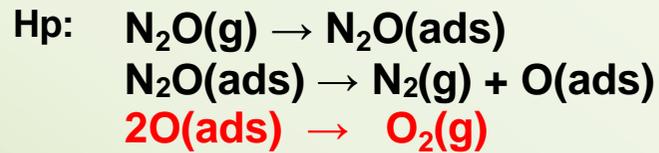
$$v = k \frac{\alpha_A P_A}{1 + \alpha_P P_P}$$

➤ la velocità è più piccola di quella ottenuta in assenza di adsorbimento competitivo del prodotto ($v = k \alpha P_A$)

⇒ **si ha inibizione della reazione**

...e l'energia di attivazione della reazione?

Es. : Decomposizione di N₂O (Pt, Ag, Cu₂O, ...)



$$v = k \frac{a_{N_2O} P_{N_2O}}{1 + a_{N_2O} P_{N_2O} + a_{O_2} P_{O_2}}$$

Poiché N₂O è ads. debolmente, $a_{N_2O} P_{N_2O}$ al denom. è generalmente trascurabile:

⇒ $v = k \frac{a_{N_2O} P_{N_2O}}{1 + a_{O_2} P_{O_2}}$ e poichè O₂ è fortemente adsorbito $a_{O_2} P_{O_2} \gg 1$
 e con adsorbimento DISSOCIATIVO (esponente 1/2)

⇒ $v = k \frac{a_{N_2O} P_{N_2O}}{(a_{O_2} P_{O_2})^{1/2}}$ che può essere scritta $v = k_{app.} \frac{P_{N_2O}}{P_{O_2}^{1/2}}$

dove $k_{app.} = k \frac{a_{N_2O}}{(a_{O_2})^{1/2}}$

· la costante $k_{app.}$ è diversa dalla costante cinetica vera, perché contiene le costanti di equilibrio di adsorbimento del reagente e del prodotto

$\ln k_{app.} = \ln k + \ln a_{N_2O} - \frac{1}{2} \ln a_{O_2}$

$$\frac{d \ln k_{app.}}{dT} = \frac{d \ln k}{dT} + \frac{d \ln a_{N_2O}}{dT} - \frac{1}{2} \frac{d \ln a_{O_2}}{dT}$$

usando le forme derivate delle leggi di Arrhenius e Van't Hoff:

$$\frac{E_{att. app.}}{RT^2} = \frac{E_{att. vera}}{RT^2} + \frac{\Delta H_{ads}(N_2O)}{RT^2} - \frac{1}{2} \frac{\Delta H_{ads}(O_2)}{RT^2}$$

$$E_{app} = E_{vera} + \Delta H_{ads}(N_2O) - \frac{1}{2} \Delta H_{ads}(O_2)$$

Poiché $\Delta H_{ads} < 0$ e N₂O è adsorbito debolmente ($\Delta H_{ads}(N_2O)$ è piccolo)

$$E_{app} = E_{vera} - \frac{1}{2} \Delta H_{ads}(O_2)$$

⇒ $E_{app} > E_{vera}$

Energia di attivazione apparente

- In generale per qualunque reazione in catalisi eterogenea $E_{app} \neq E_{vera}$
- L'energia di attivazione apparente E_{app} dipende dalla sequenza degli stadi della reazione

$$k_{app.} = k \frac{a_{N_2O}}{(a_{O_2})^{1/2}}$$

“Apparent” activation energy $E_{A,app}$ derived from experimental measurements of rates and depended on two aspects:

- with increasing temperature the “true” reaction rate will increase
- with increasing temperature the coverage decreases (exothermic adsorption), leading to a smaller measured rate

$$k = k^{\circ} e^{-E_{app}/RT}$$

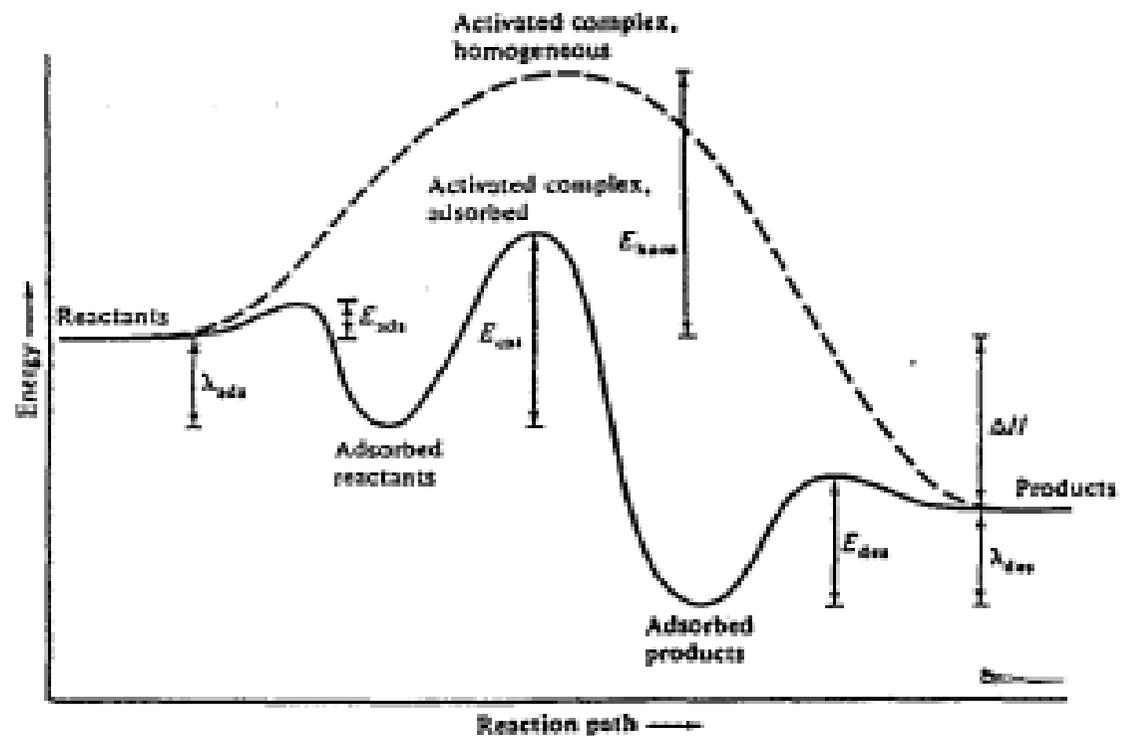


Figure 1.1 Energy changes associated with individual steps of a reaction.

“...The apparent activation energy equals RT plus the weighted average of the enthalpies of all species in the mechanism (intermediates, transition states, and products, relative to reactants), each multiplied by its “degree of rate control” (DRC)...”

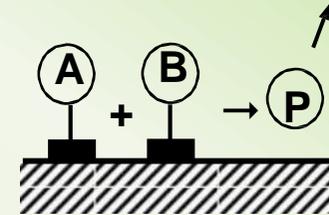
Z. Mao and C.T. Campbell, ACS Catal. 2019, 9, 9465–9473

Reazioni bimolecolari

Due meccanismi possibili:

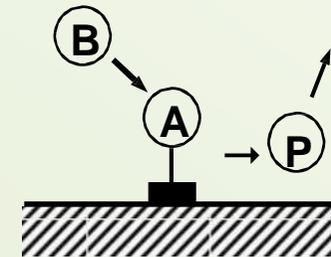
Langmuir-Hinshelwood mechanisms: $A(g) + B(g) \rightleftharpoons A(ads) + B(ads) \rightarrow P$

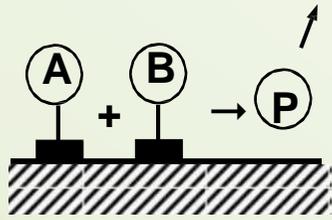
1. Adsorption from the gas-phase on adjacent sites
2. Reaction of molecules at the surface
3. Desorption



Eley-Rideal mechanism:

1. Adsorption of one reagent
2. Reactions between the adsorbed reagent and the second reagent in the gas phase
3. Desorption





Meccanismo Langmuir-Hinshelwood

Riguarda una reazione catalizzata in cui entrambi i reagenti si adsorbono sulla superficie



$$r = k \theta_A \theta_B$$

Se i due reagenti competono per gli stessi siti e P non è adsorbito:

$$r = k \frac{a_A a_B P_A P_B}{(1 + a_A P_A + a_B P_B)^2}$$

$$\begin{cases} \theta_A = \frac{a_A P_A}{1 + a_A P_A + a_B P_B} \\ \theta_B = \frac{a_B P_B}{1 + a_A P_A + a_B P_B} \end{cases}$$

- Se anche **uno dei prodotti P si adsorbe** sugli stessi siti, il suo adsorbimento inibisce la reazione:

$$r = k \frac{a_A a_B P_A P_B}{(1 + a_A P_A + a_B P_B + a_P P_P)^2}$$

Se P è adsorbito fortemente:

$$r = k \frac{a_A a_B P_A P_B}{(a_P P_P)^2}$$

In situazioni particolari,
l'equazione cinetica

$$r = k \frac{a_A a_B P_A P_B}{(1 + a_A P_A + a_B P_B)^2}$$



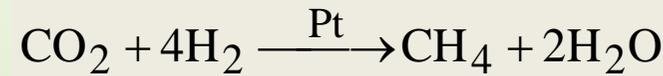
assume forma semplificata:

- Se il reagente **A è adsorbito debolmente** $\Rightarrow a_A P_A \ll 1 + a_B P_B$

$$r = k \frac{a_A a_B P_A P_B}{(1 + a_B P_B)^2}$$

Es.: metanazione di CO₂ con H₂ su Pt,
dove H₂ è adsorbito debolmente e CO₂ fortemente

$$r = k \frac{a_{H_2} a_{CO_2} P_{H_2} P_{CO_2}}{(1 + a_{CO_2} P_{CO_2})^2}$$



Per P_{CO₂} costante, $r \propto P_{H_2}$

Per P_{H₂} costante, r da un massimo al crescere di P_{CO₂}

- Se il reagente **A è debolmente adsorbito e B fortemente**, si ha $1 + a_A P_A \ll a_B P_B$

$$\Rightarrow r = k \frac{a_A P_A}{a_B P_B}$$

la velocità di reazione dipende direttamente dalla P_A del reagente più debolmente adsorbito

Come varia l'Energia di attivazione apparente?

$$k \frac{a_A}{a_B} = k'$$

$$\frac{d \ln k'}{dT} = \frac{d \ln k}{dT} + \frac{d \ln a_A}{dT} - \frac{d \ln a_B}{dT}$$

$$\frac{E_{att.app.}}{RT^2} = \frac{E_{att.vera}}{RT^2} + \frac{\Delta H_{ads}(A)}{RT^2} - \frac{\Delta H_{ads}(B)}{RT^2}$$

$$\Rightarrow E_{app} = E_{vera} + \Delta H_{ads(A)} - \Delta H_{ads(B)}$$

\Rightarrow Specie debolmente adsorbite diminuiscono E_{app} e specie fortemente adsorbite aumentano E_{app}

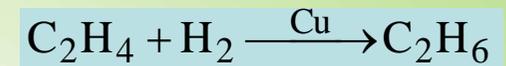
$$r = k \frac{a_A a_B P_A P_B}{(1 + a_A P_A + a_B P_B)^2}$$



- Se entrambi **A e B sono adsorbiti debolmente** ($a_A P_A \ll 1$, $a_B P_B \ll 1$),

$$r = k a_A a_B P_A P_B = k' P_A P_B$$

Es. Idrogenazione di etilene su Cu



La velocità varia con ordine 1 rispetto ad A e rispetto a B, reazione di ordine 2:

si ritorna ad una situazione simile a quella in fase omogenea, ad eccezione del valore di della costante di proporzionalità tra r e P

Come varia l'Energia di attivazione apparente per reazioni bimolecolari?

Nel caso di A e B debolmente adsorbiti si ha

$$k a_A a_B = k'$$

$k' = \text{costante cinetica apparente}$

$$\ln k' = \ln k + \ln a_A + \ln a_B$$

$$\frac{d \ln k'}{dT} = \frac{d \ln k}{dT} + \frac{d \ln a_A}{dT} + \frac{d \ln a_B}{dT}$$

$$\frac{E_{att. app.}}{RT^2} = \frac{E_{att. vera}}{RT^2} + \frac{\Delta H_{ads}(A)}{RT^2} + \frac{\Delta H_{ads}(B)}{RT^2}$$

$$E_{app} = E_{vera} + \Delta H_{ads(A)} + \Delta H_{ads(B)}$$

e ricordando che l'adsorbimento è esotermico $\Rightarrow E_{app} < E_{vera}$

\Rightarrow Specie debolmente adsorbite diminuiscono E_{app}

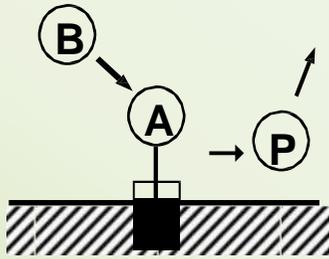
Se **A e B sono adsorbiti su siti diversi**, così che l'uno non sposta l'altro:

$$\theta_B = \frac{a_B P_B}{1 + a_B P_B} \quad \theta_A = \frac{a_A P_A}{1 + a_A P_A} \quad \text{come per l'adsorbimento di un singolo gas}$$

$$r = k \frac{a_A a_B P_A P_B}{(1 + a_A P_A)(1 + a_B P_B)}$$

Es.: CO₂+H₂ su W ; H₂ e CO₂ adsorbiti su siti metallici strutturalmente diversi

Eley-Rideal mechanism



– reazione di superficie catalizzata in cui il reagente A si adsorbe e la specie B reagisce dalla fase gassosa



La velocità di reazione è $r = k \theta_A P_B$

Dall'isoterma di Langmuir si ha $\theta_A = \frac{a_A P_A}{1 + a_A P_A}$

$$\Rightarrow r = \frac{k a_A P_A P_B}{1 + a_A P_A}$$

Es.:



\Rightarrow Se A è adsorbito debolmente o P_A è molto bassa ($a_A P_A \ll 1$)

$$r_i = k a_A P_A P_B = k' P_A P_B \quad \text{reazione del 2° ordine}$$

\Rightarrow Se A è adsorbito fortemente o P_A è molto alta ($a_A P_A \gg 1$)

$$r_i = \frac{k a_A P_A P_B}{a_A P_A} = k P_B \quad \text{reazione del 1° ordine rispetto a B}$$

Eley-Rideal or Langmuir-Hinshelwood?

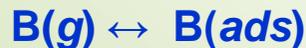
Nel meccanismo Eley-Rideal mechanism:

La velocità di reazione cresce al crescere della copertura **e raggiunge un plateau** al crescere di P fino al valore di pressione parziale di A a cui la specie A che si adsorbe ha coperto tutti i siti disponibili della superficie.

Nel meccanismo Langmuir-Hinshelwood :

La velocità di reazione **cresce fino ad un massimo** e poi decresce, annullandosi alla pressione a cui **la specie che si adsorbe più fortemente** ha coperto tutti i siti della superficie.

Questo avviene perchè lo step richiede un sito libero!



$$r = k \theta_{AD} P_B$$

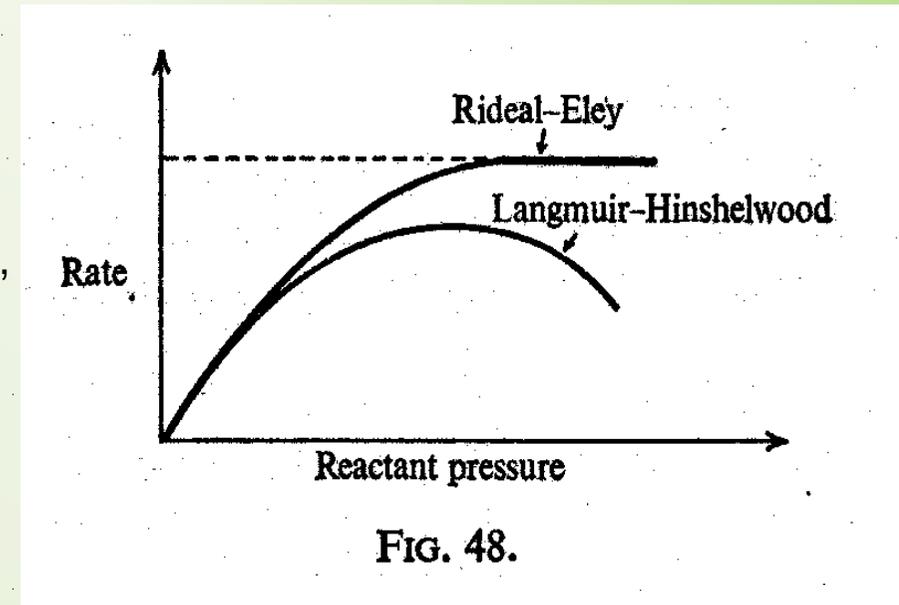


FIG. 48.

$$r = k \frac{a_A a_B P_A P_B}{(1 + a_A P_A + a_B P_B)^2}$$

Se una delle due P è mantenuta costante (ad es. P_B) e l'altra varia (P_A), r cresce e raggiunge il massimo ($dr/dP_A = 0$) per $P_A = (a_B/a_A)P_B$ da cui è possibile valutare il rapporto $a_A/a_B = P_B/P_A$ che da indicazioni sulla forza relativa dell'adsorbimento di A e B

$$r = k \theta_A \theta_B$$

Meccanismo L-H

$$r = k \theta_A P_B$$

Meccanismo H-R

$$k = k^0 e^{-E_{app}/RT}$$

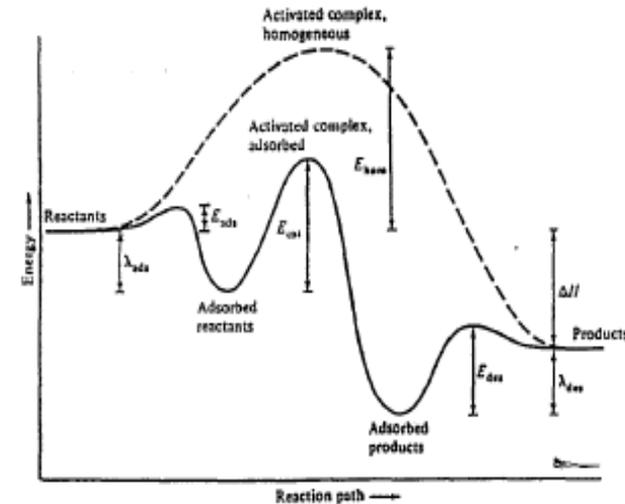


Figure 1.1 Energy changes associated with individual steps of a reaction.

Specie debolmente adsorbite (A) diminuiscono E_{app}
 Specie fortemente adsorbite (B), aumentano E_{app}

Table 9. Apparent activation energies for bimolecular reactions

Reactant A	Reactant B	Poison X	E_a
weakly ads.	weakly ads.	—	$E + \Delta H_A + \Delta H_B$
weakly ads.	strongly ads.	—	$E + \Delta H_A - \Delta H_B$
weakly ads.	weakly ads.	v. strongly ads.	$E + \Delta H_A + \Delta H_B - 2\Delta H_X$
weakly ads.	gaseous	—	$E + \Delta H_a$
strongly ads.	gaseous	—	E

⇒ al crescere di T, la velocità può aumentare finchè l'aumento di k con T non è controbilanciato dalla diminuzione di θ con T (α decresce con T)!.!

"Depending on the relative values of E_{true} and the ΔH_{ads} values, as the T increases, the rate would go through a maximum, because the coverage decrease dominates the kinetic constant increase "

<https://www.youtube.com/watch?v=Xc6doO4Kh9k>

L'uso delle equazioni cinetiche e la determinazione delle energie di attivazione apparenti permette di

- suggerire il tipo di meccanismo che sta operando e fare ipotesi sugli steps di adsorbimento in un meccanismo complesso
- dare, indirettamente, indicazioni per lo sviluppo di un catalizzatore (formulazione, struttura,...) che favorisca uno step riconosciuto come determinante per la velocità.

Principio di Sabatier

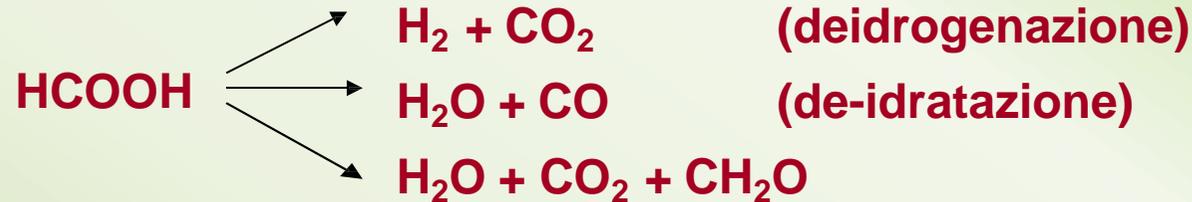
Il composto intermedio instabile che si forma sulla superficie del catalizzatore è a tutti gli effetti un composto chimico, che assomiglia a composti solidi di bulk.

⇒ ci si aspetta correlazione tra attività catalitica di una serie di catalizzatori per una reazione e parametri termodinamici di stabilità di tali intermedi

⇒ “There is an optimum of the rate of a *catalytic* reaction as a function of the heat of adsorption”

Evidenze del Principio di Sabatier

Decomposizione dell'acido formico



Evidenze sperimentali:

-Sui **metalli** avviene quasi esclusivamente **de-idrogenazione**;

-sugli **ossidi** si ha comportamento più complesso:

- su Al_2O_3 o SiO_2 deidratazione
- su MgO o ZnO deidrogenazione
- su Cr_2O_3 o Fe_2O_3 entrambe, con formazione di formaldeide

Meccanismo di de-idrogenazione:

- quali sono gli **intermedi** adsorbiti nelle condizioni di reazione che determinano la selettività verso i diversi prodotti?

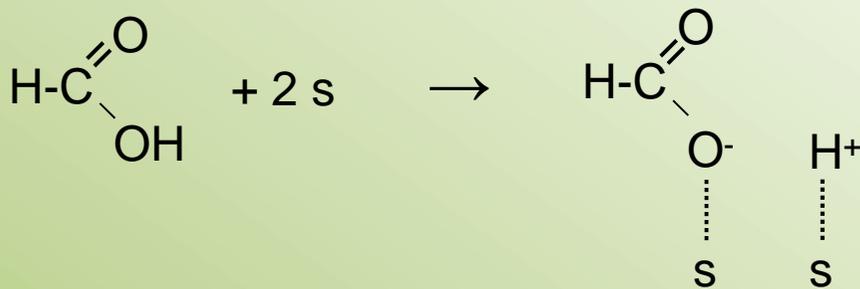
Adsorbimento di HCOOH su ossidi:

- bande IR analoghe a quelle di
 - formiati metallici puri (composti inorganici «bulk»),
 - formiato in soluzione acquosa

⇒ la specie che si forma sulla superficie è lo ione formiato HCOO⁻

- Usando HCOOD, lo spettro IR è identico

⇒ l'adsorbimento determina la scissione eterolitica di HCOOH



⇒ conferma del Principio di Sabatier

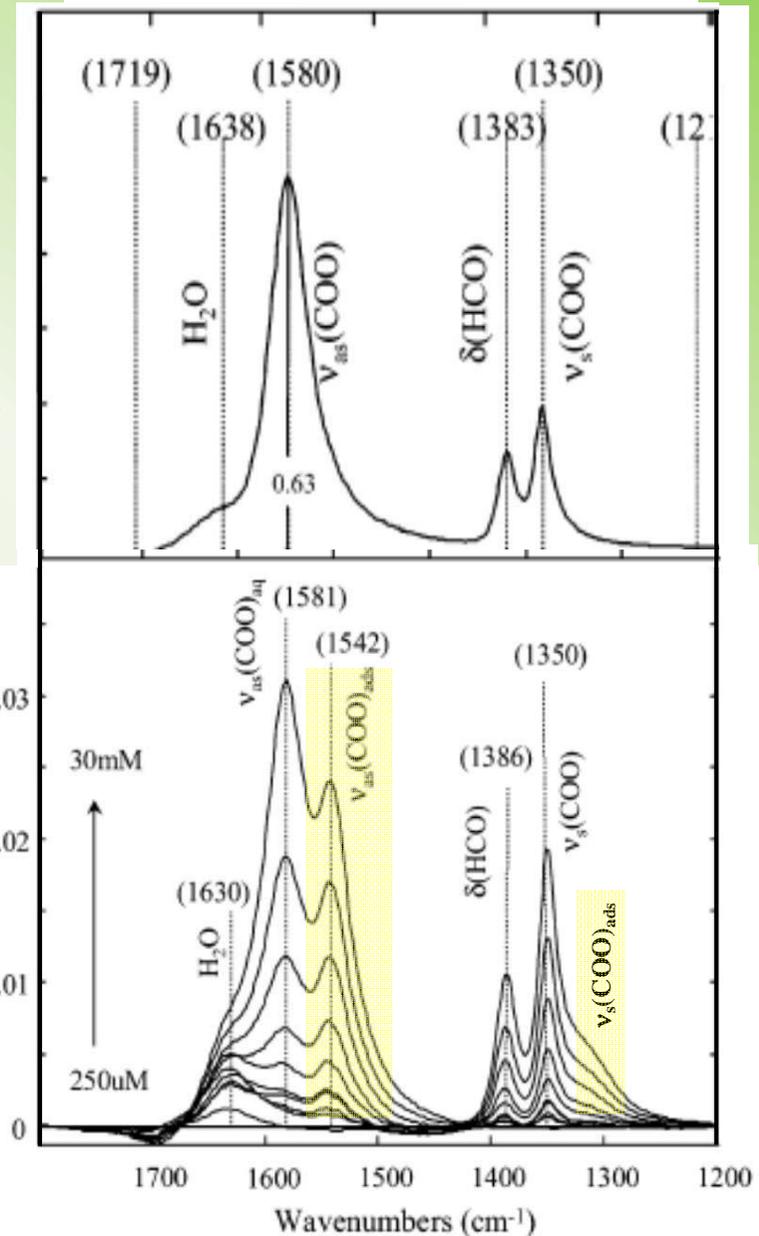
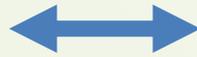


Figure 4. (a) Normalized ATR-FTIR spectrum of 1 M formate (aqueous) at pH 6.3, no added electrolyte.

(b) ATR-FTIR spectra of aqueous solutions of formate in contact with a layer of rutile TiO₂ (1.0 mg applied) at pH 5.0. The concentrations of formate in solution are: 0, 0.25, 0.5, 1, 1, 2, 4, 8, 15, and 30 mM.

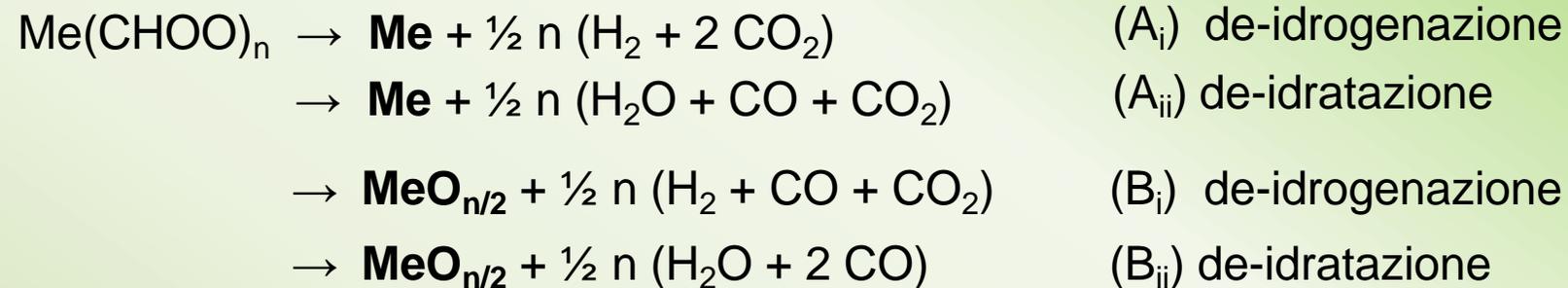
Per chiarire se la reazione di **decomposizione catalizzata di HCOOH** procede attraverso la formazione di specie **formiato** come **intermedio adsorbito** sono state confrontate le **SELETTIVITA'** nelle due reazioni :

1) decomposizione catalizzata di HCOOH su ossidi dei metalli (MeOx)



2) decomposizione chimica (termica) dei formiati di bulk $\text{Me}(\text{CHOO})_n$ degli stessi metalli

Anche la decomposizione termica presenta problemi di selettività :



L'affinità per l'ossigeno del metallo Me determina se avvengono le reazioni A (es. Ni) o B (es. MgO).

Nella decomposizione catalizzata dell'acido formico

è stata definita la selettività per la de-idrogenazione:

de-idrogenazione /decomposizione

Nella decomposizione chimica dei formiati è stato determinato il rapporto **A_i/A_{ii} o B_i/B_{ii}** che rappresenta il rapporto **de-idrogenazione/de-idratazione**

Table 20. *A comparison between bulk formate decomposition and the catalysed decomposition of formic acid*

Metal	Main products from formate decomposition	Selectivity of metal or oxide for dehydrogenation in catalytic reaction (%)
Cu ²⁺	H ₂ + CO ₂	ca. 95
Ni ²⁺	$\frac{H_2 + CO_2}{H_2O + CO} = 1$	90
Al ³⁺	H ₂ O + CO	≤ 10
Zn ²⁺	H ₂ + CO ₂	85–90
Co ²⁺	$\frac{H_2 + CO_2}{H_2O + CO} \sim 1$	large
Fe ²⁺	H ₂ + CO ₂	80
Cr ³⁺	H ₂ O + CO	19–27
Mg ²⁺	H ₂ + CO ₂	30–80

☐ corrispondenza tra la natura dei prodotti della decomposizione chimica dei **formiati** di bulk e della decomposizione catalizzata di **acido formico**: la selettività è simile nei due diversi processi!

⇒ **l'intermedio della reazione catalizzata è il formiato di superficie**, ed ha proprietà chimico-fisiche analoghe al composto di bulk, dando quindi la stessa reattività

⇒ **conferma del principio di Sabatier!**

Ni²⁺ e Co²⁺ sembrano non dare corrispondenza, ma...

- questi catalizzatori attivano la reazione di **water-gas shift** $H_2O + CO \rightleftharpoons H_2 + CO_2$
- se questa viene bloccata, i prodotti di decomposizione catalitica corrispondono con quelli della decomposizione termica del formiato