

Dr. Chim. Carmen Elisabeta MANEA
Dr. Chim. Carmen Marinela MIHĂILESCU

CINETICA CHIMICĂ

– note de curs și aplicații –

EDITURA „UNIVERSITĂȚII TITU MAIORESCU” • EDITURA HAMANGIU
BUCUREȘTI, 2024

CAPITOLUL 5

CINETICA REACȚIILOR CATALITICE

Fenomenul de cataliză reprezintă fenomenul de modificare a vitezei reacției chimice și de orientare după o anumită direcție, a unei reacții chimice, termodinamic posibilă, sub acțiunea unor substanțe specifice, numite catalizatori, care practic nu se modifică cantitativ în urma procesului.

Reacțiile catalitice sunt reacțiile la care participă catalizatorii. Peste 90% din procesele din industria chimică sunt procese catalitice.

Catalizatorii sunt substanțe care accelerează o anumită reacție chimică sau biochimică, participă la reacție dar la finalul acesteia starea și cantitatea lor rămâne neschimbată. Sunt numeroase sisteme farmaceutice care provin, sau participă la reacții catalizate de diverși catalizatori, reacțiile desfășurându-se într-o singură fază.

Catalizatorii prezintă o specificitate ce variază în limite foarte largi. De exemplu, acizii catalizează numeroase tipuri de reacții chimice, pe când enzimele catalizează „in vivo” un singur proces biochimic bine determinat.

În calitate de catalizatori pot funcționa substanțe diferite ca natură chimică, stare fizică, compoziție, ca de exemplu: acizi, baze, săruri, metale, oxizi metalici, compuși de coordinație, etc.

Dacă prezența catalizatorilor în mediul de reacție accelerează viteza reacției, fenomenul este definit drept *cataliză pozitivă*, iar dacă o micșorează, atunci vorbim de *cataliză negativă*.

Aceste variații se raportează la viteza reacției produsă necatalitic, când toate celelalte condiții de regim operațional sunt identice. Cele mai multe și mai importante cazuri practice sunt cele de cataliză pozitivă.

Când reactanții și catalizatorul se află dispersați la scară moleculară formând o singură fază (lichid, vapori sau gaz) transformarea chimică se produce printr-o reacție de cataliză omogenă.

Când catalizatorul este insolubil în mediul de reacție și formează o fază distinctă, de obicei solidă, transformarea are loc printr-o cataliză eterogenă. În acest ultim caz, deoarece reacția se produce la contactul dintre faze – reactantul gazos sau lichid și catalizatorul solid – procesul este definit deseori drept cataliză de contact.

Deși pot fi încadrate în clasificarea generală a reacțiilor omogene sau eterogene, procesele biocatalitice a căror viteză este reglată de enzime și biocatalizatori, constituie o categorie specială de reacții catalitice.

Reacțiile catalitice sunt reacții cu secvențe închise, în care centrele active nu provin din substanțele inițiale, ci sunt substanțe străine.

Catalizatorii accelerează numai reacții elementare posibile termodinamic, adică reacții care se desfășoară cu scăderea entalpiei libere, în sensul stabilirii echilibrului. De aceea se spune că selectivitatea este o caracteristică foarte importantă pentru catalizatori.

Clasificarea reacțiilor catalitice:

- *Cataliza omogenă* – când catalizatorul și reactanții se află în aceeași fază (lichidă sau gazoasă)
- *Cataliza eterogenă* – când catalizatorul și reactanții se regăsesc în faze diferite iar reacția are loc la interfața solid-gaz sau solid-lichid. În acest caz, de regulă, catalizatorul este faza solidă
- *Cataliza enzimatică* – când catalizatorul este o enzimă (biocatalizator)
- *Cataliza negativă* – când catalizatorul micșorează selectiv viteza de reacție. Inhibitorii sunt de asemenea substanțe care micșorează viteza de reacție, dar ei se consumă în timpul reacției.

Unele substanțe, adăugate procesului chimic au proprietatea de a mări/micșora activitatea catalizatorilor, respectiv viteza de reacție.

Astfel, se disting:

- *Promotori* – substanțe care măresc considerabil activitatea catalizatorilor; în absența catalizatorilor, promotorii nu măresc viteza de reacție;
- *Otrăvuri* – substanțe care au capacitatea de a reduce sau de a anula activitatea catalizatorilor;
- *Inhibitori* – substanțe care micșorează viteza de reacție, acționând asupra reactanților, și nu asupra catalizatorilor. De exemplu:
 - ✓ înnegrirea legumelor și fructelor este cauzată de reacții de oxidare în aer; acidul ascorbic (vitamina C) împiedică reacția de oxidare, acționând ca inhibitor;
 - ✓ etraetilplumbul $(C_2H_5)_4Pb$, este un *inhibitor* al reacției de oxidare spontană a benzinei; acest aditiv adăugat benzinei *încetinește arderea*, asigurând o viteză moderată procesului de

combustie; din acest motiv tetraetilplumbul este numit *antide-tonant*.

O caracteristică importantă a catalizatorilor este *selectivitatea* manifestată prin faptul că au capacitatea de a favoriza numai o anumită reacție, din mai multe posibile.

5.1. Cataliza omogenă

Atunci când catalizatorul și partenerii de reacție se găsesc în aceeași fază, este vorba de *cataliză omogenă*.

Catalizatorii omogeni cei mai folosiți sunt acizii și bazele, ionii metalelor tranziționale și complexii lor, enzimele, fermenții.

Acțiunea catalizatorului constă în reducerea energiei de activare, chiar dacă mecanismele diferă în funcție de cazul concret.

Pentru o reacție de forma:



Mecanismele cele mai frecvent întâlnite în cataliza omogenă sunt:



unde:

A, B – reactanți

C – catalizator

$A^f + B^f$ – produși de reacție

În figura 10 se poate urmări graficul reacției catalizate și necatalizate

$$E_a = E^* - E_{\text{reactanți}}$$

$$E_{a(\text{reacție catalizată})} < E_{a(\text{reacție necatalizată})}$$

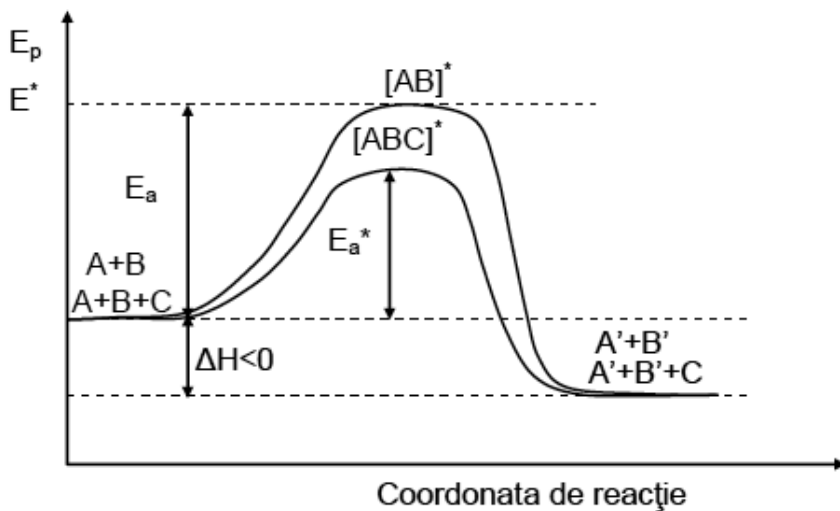
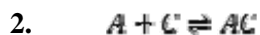


Fig. 10. Variația E_a în funcție de evoluția în timp a unei reacții catalizate și necatalizate



Inițial se formează o combinație intermediară între unul din reactanți și catalizator, care reacționează cu celălalt reactant eliberând catalizatorul (figura 11).

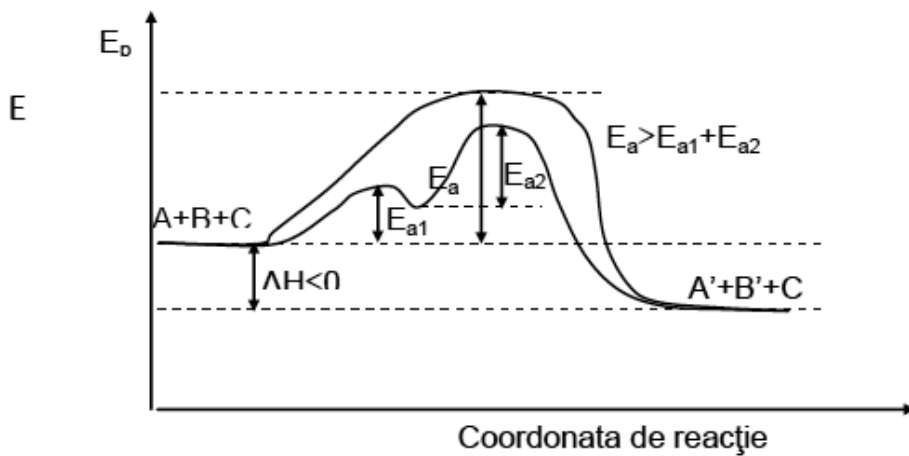
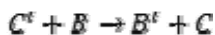
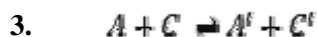


Fig. 11. Variația E_p în funcție de evoluția în timp a unei reacții necatalizate și catalizate în 2 etape succesive



Inițial se formează un compus C^f derivat din catalizator, care reacționează cu celălalt reactant reformându-se catalizatorul.

Exemple pentru acest mecanism sunt reacțiile redox.

5.2. Cataliza eterogenă

Când reactanții unui sistem sunt în diferite faze (lichide sau gazoase), iar catalizatorul este în fază solidă, reacția se petrece la interfață; este o cataliză eterogenă.

Primele reacții de contact de importanță tehnică au fost:

- sinteza acidului sulfuric prin oxidarea dioxidului de sulf pe contact de Pt (1831);
- sinteza acidului azotic prin arderea amoniacului pe contacte de Pt (1836).

Mai târziu se aplică industrial cataliza eterogenă la:

- hidrogenarea și dehidrogenarea substanțelor organice pe catalizator de nichel (Sabatier, 1896);
- sinteza amoniacului din elemente pe catalizator de Fe depus pe diferiți oxizi (Haber – Bosch, 1908-1914);
- sinteza Fischer – Tropsch (1923-1935);
- reformarea catalitică (1949-1955).

Toate aceste procedee se aplică și astăzi, unele cu catalizatori diferiți.

Primele încercări de a explica fenomenul catalizei eterogene datează de la începutul secolului trecut.

Toate teoriile asupra catalizei eterogene redau anumite aspecte ale fenomenului, dar nu dau un tablou de ansamblu. Cunoștințele empirice și experiența au avut un rol hotărâtor în alegerea catalizatorilor (pentru a realiza catalizatorul fier – alumină, oxid de potasiu în sinteza amoniacului s-au încercat peste 20.000 de probe).

Oricare ar fi mecanismul prin care contactul cu suprafața catalizatorului mărește viteza de reacție, această creștere este determinată de scăderea energiei de activare a reacției.