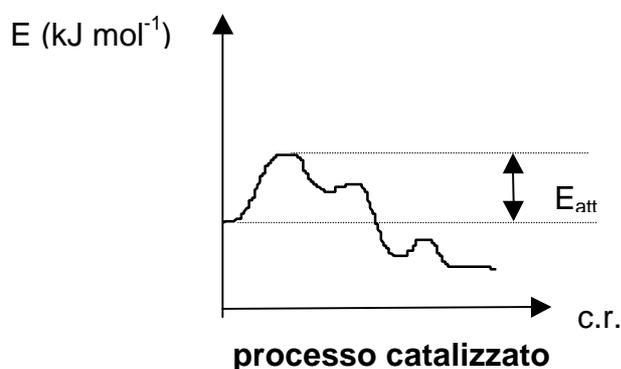
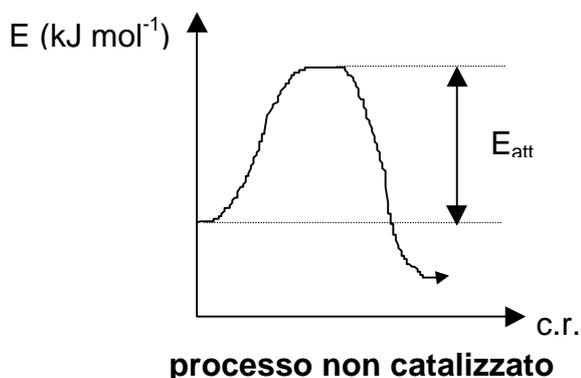


CATALISI

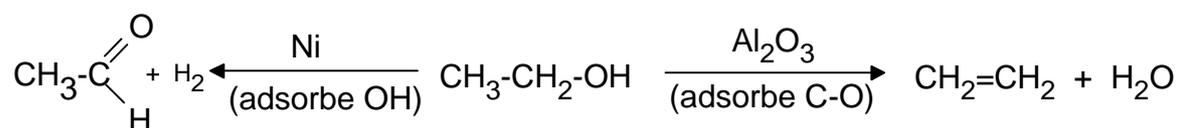
Perché una reazione chimica possa avvenire, è in genere necessario che i legami che tengono assieme gli atomi nelle molecole reagenti si spezzino, in modo che possano formarsi i nuovi legami, che caratterizzano le molecole dei prodotti. Dato che la rottura di un legame chimico è sempre un processo che richiede energia, ogni reazione chimica richiede, per poter iniziare, una certa energia, detta **ENERGIA DI ATTIVAZIONE**, > 0 . Solo le molecole che si urtano con un'energia almeno pari all'energia di attivazione possono reagire fra loro formando i prodotti. Si è visto che un aumento di temperatura accelera le reazioni perché porta più molecole al livello energetico necessario per superare la barriera; un modo alternativo per accelerare un processo è quello di abbassare la barriera di attivazione, e questo si ottiene cambiando il meccanismo di reazione tramite l'aggiunta di un CATALIZZATORE, cioè una sostanza che prende parte alla reazione, ma che si rigenera alla fine del processo, così da non venir consumato durante il decorso della reazione. In genere il catalizzatore si combina con i reagenti indebolendone i legami, e rendendoli così più facilmente trasformabili. Se un processo ad alta energia di attivazione avviene in un solo stadio, spesso lo stesso processo catalizzato avviene in più stadi, ciascuno dei quali ha una barriera energetica più bassa del processo non catalizzato.



Si consideri un processo come la trasformazione di $\text{N}_2\text{O}_{(g)}$ in $\text{N}_{2(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)}$; senza catalisi, questa reazione ha un'energia di attivazione $E_{\text{att } 1}$ di 245 kJ mol^{-1} , mentre con un catalizzatore a base di Pt metallico $E_{\text{att } 2}$ scende a 130 kJ mol^{-1} . Applicando l'equazione di Arrhenius per $T = 500^\circ\text{C}$, si può osservare che $\ln k_2 = -E_{\text{att } 2} / RT + \ln A$ mentre $\ln k_1 = -E_{\text{att } 1} / RT + \ln A$; il rapporto $\ln(k_2 / k_1) = (E_{\text{att } 1} - E_{\text{att } 2}) / RT = (115000 \text{ J mol}^{-1}) / (8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 773 \text{ K}) = 17,9$. Da qui si può calcolare che $k_2 / k_1 \sim 6 \times 10^7$ ossia che a 500°C la catalisi rende la reazione 60 milioni di volte più veloce.

La catalisi può essere **omogenea** (catalizzatore nella stessa fase di reagenti e prodotti) oppure **eterogenea**. Quest'ultimo caso, essendo più frequente, verrà analizzato in dettaglio. Nella catalisi eterogenea generalmente il catalizzatore è solido e i reagenti liquidi o gassosi. Il primo passaggio del processo è l'ADSORBIMENTO del reagente sui **centri attivi** del catalizzatore, che sono zone superficiali del catalizzatore in cui vi sono difetti reticolari. L'adsorbimento delle molecole di reagente sul catalizzatore può essere **fisico** (10-20 kJ mol⁻¹, corrispondente a un'interazione molecolare) o **chimico** (50-150 kJ mol⁻¹, dell'entità di un vero e proprio legame chimico). In seguito all'adsorbimento, la concentrazione dei reagenti aumenta nella zona in cui avviene il processo (presso la superficie del catalizzatore) e i loro legami vengono indeboliti. Quando la concentrazione del reagente è sufficiente a saturare tutti i siti attivi presenti, è inutile aumentarla ancora: a questo punto $v = \text{costante}$.

A questo punto, la REAZIONE ha luogo; a seconda di com'è avvenuto l'adsorbimento (e quindi della natura del catalizzatore) il decorso della reazione in certi casi può cambiare:



Al termine, il passaggio finale è il DESORBIMENTO del prodotto dalla superficie del catalizzatore, che deve essere abbastanza veloce, altrimenti l'attività del catalizzatore, che dipende dalla concentrazione di siti attivi liberi nell'unità di superficie, diminuisce. Le sostanze che si adsorbono permanentemente sui siti attivi di un catalizzatore, rendendoli inutilizzabili per la catalisi, si dicono **veleni**. Un catalizzatore può essere avvelenato in modo permanente o reversibile. Molti metalli pesanti sono veleni per i catalizzatori eterogenei (ad esempio, il piombo lo è per i catalizzatori usati nei convertitori dei gas di scarico); anche molti fenomeni di avvelenamento dell'organismo umano seguono lo stesso schema: CO e HCN sono velenosi perché vengono fissati stabilmente dall'emoglobina al posto di O₂, che quindi non può più essere trasportato dal sangue attraverso i tessuti.

I processi di adsorbimento sono in generale caratterizzati da $\Delta H < 0$ (si formano legami) e $\Delta S < 0$ (molecole di gas o di liquido vengono fissate su un supporto solido). Un catalizzatore eterogeneo efficace è caratterizzato da:

- alta superficie di contatto (dell'ordine dei m²/g), che si ottiene se il solido è in forma finemente suddivisa o molto porosa
- alta resistenza meccanica, per mantenere le proprie caratteristiche anche ad alta temperatura e ridurre la tendenza alla sinterizzazione; spesso le polveri metalliche vengono disperse e fissate su un supporto ceramico inerte per questo motivo

- maggior affinità per i reagenti che per i prodotti, in modo da mantenere sempre un'alta frazione di siti attivi disponibile per la catalisi

I reagenti per processi a catalisi eterogenea devono essere molto puri, per evitare i rischi di avvelenamento. D'altra parte, questo significa che si ottengono prodotti puri. La catalisi eterogenea ha il vantaggio di poter essere spesso applicata a processi continui, in cui un flusso di gas passa a contatto con il catalizzatore solido. L'impianto è relativamente semplice e può essere in grado di trattare grandi volumi di reagenti. Gli svantaggi sono essenzialmente rappresentati dall'alto costo dei catalizzatori, solitamente a base di metalli pregiati come Pt, Pd, Rh o di ossidi come V_2O_5 , ad alta area superficiale, e dalla loro relativa facilità di deterioramento, sia per motivi meccanici (frantumazione, sinterizzazione) che chimici (avvelenamento). I catalizzatori omogenei non soffrono di questi svantaggi, ma d'altra parte è più difficile separarli dalla miscela reagente.

Catalisi stereospecifica

A volte, il catalizzatore ha la funzione non tanto di accelerare genericamente il processo, quanto di dirigerlo verso la formazione di un prodotto preferenziale fra tutti quelli possibili. Ciò si può ottenere, ad esempio, con un adsorbimento rigidamente determinato dal punto di vista geometrico, che costringa la molecola reagente in una posizione ben definita, tale da dar luogo solo al prodotto voluto. In biochimica questa modalità è diffusissima: gli enzimi hanno siti attivi di dimensioni e geometria tali da poter accogliere esclusivamente la molecola (o le poche molecole, fra loro simili) che deve essere trasformata, mantenendola nella conformazione geometricamente opportuna. Lo sfruttamento industriale dell'altissima selettività della catalisi enzimatica è possibile sia mediante l'uso di microrganismi che attraverso l'impiego di enzimi isolati, immobilizzati e stabilizzati. Questi processi tuttavia non possono mai avvenire a temperature molto superiori ai 50°C , a cui si avrebbe la denaturazione dell'enzima.

Una nota applicazione industriale di catalisi stereospecifica è quella della catalisi di Ziegler-Natta per la produzione di polipropilene isotattico. La catena di polimero cresce rimanendo legata al centro attivo del catalizzatore a base di Ti, la cui geometria costringe ciascuna unità monomerica a disporsi per formare il legame in modo da mantenere il gruppo CH_3 in una ben definita direzione: in tal modo, tutti i gruppi CH_3 della catena vengono ad avere la stessa orientazione, il che migliora di molto le caratteristiche meccaniche del polimero (vedi Polimeri).