

Cinetica in fase omogenea $\left\{ \begin{array}{l} \text{un catalizzatore} \\ \text{catalizzatori (catal. solubili - H⁺ ecc.)} \end{array} \right.$

Nel campo delle diari. organici processi ionici $\left\{ \begin{array}{l} \text{cations} \\ \text{ionici} \end{array} \right.$
 processi radicalici.

Clorazione ed ossidazione: $\left\{ \begin{array}{l} \text{catalizzatori} \\ \text{catalizzatori: sostituzioni (rad.)} \end{array} \right.$
 Regole Markovnikov.

Processi radicalici (non catalizzati).

Anche nella polimerizzazione: tra processi ionici e radicalici.

Cinetica indipendente del meccanismo:
 Importanti

Req. paralleli e req. successivi: $\left. \begin{array}{l} \text{Req. paralleli} \\ \text{Req. successivi} \end{array} \right\} \text{met. } 129-130-155-160$
 Req. simultanei concorrenti: $\left. \begin{array}{l} \text{met. } 129-130-155-160 \\ \text{N. N.S. N.M. N.M.} \end{array} \right.$

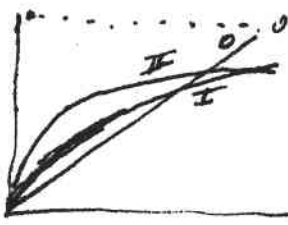
Ordini della reazione $\left\{ \begin{array}{l} \text{I} \rightarrow \text{nulla} \rightarrow \text{interazione elettrofila} \\ \text{II} \rightarrow \text{cations (radicalici)} \\ \text{III} \rightarrow \text{Bim. in C₁₃ etere} \\ \text{IV} \rightarrow \text{" in alcoli etere} \end{array} \right.$
 Req. omogenea ionica
 random.

Raccominuti dell'ordine:

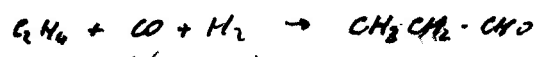
Req. a velocità costante:

ordine I $\begin{array}{l} -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A \quad -\frac{dA_0}{dt} = k_2 A_0 \quad \int C_A = -k_1 t + \text{cost} \quad \int \frac{dA_0}{A_0} = k_2 t \\ \frac{1}{2} = k_1 \tau \quad \frac{1}{E} = 2 \quad \int \frac{dA_0}{A_0 - x} = k_2 t \quad \frac{A_0 - x}{A_0 - x} = e^{-k_2 t} \\ \frac{1}{E} = k_1 \tau \end{array}$

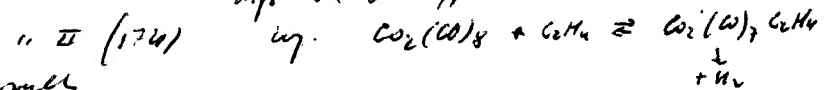
ordine II $\begin{array}{l} -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A \cdot C_B \quad \text{in } C_A = C_B \quad A_0 = A_B = a \\ -\frac{dA}{dt} = k_1 A^2 \quad -\frac{dA}{A^2} = k_1 dt \quad \frac{1}{A} = k_1 t + \frac{1}{A_0} \\ \frac{1}{2} = k_1 \tau \quad \frac{1}{E} = 3 \quad \frac{A_0 - A}{A A_0} = k_1 t \quad \frac{A_0}{A} = a(1 + a k_1 t) \\ \frac{1}{E} = k_1 \tau \end{array}$



Ordini anomali



Nickel I (162) indep. da p(CO + H₂)
 dip. dal catalizzatore.



$v = k \frac{Co_2(CO)_8}{Co_2(CO)_7 + H_2}$

$\frac{Co_2(CO)_8}{Co_2(CO)_7 + H_2} = \frac{Co_2(CO)_8}{Co_2(CO)_7 + H_2}$

$= k \frac{Co_2(CO)_8}{Co_2(CO)_7 + H_2}$

$Co_2(CO)_8 + C_2H_6 \rightleftharpoons Co_2(CO)_7 + C_2H_6 + H_2$

Claymont
 troppo vasto
 a parte ultima
 stata molto
 po 14 fatte
 insomma da
 tempo

Figura della vite nell'
 anomalia, e dimensio-
 del meccanismo chemo-
 strico da 6 rapporti
 delle anomalie e la
 presenza di composti intermedi

Processi successivi $\left\{ \begin{array}{l} \text{catalizzatori} \\ \text{tra i quali} \end{array} \right.$

non probabile:
 present. in fase
 gaseosa (lo most. de
 sp. (che) che intans
 nelle fase gaseosa anche determinata

Lezione sulle catalisi

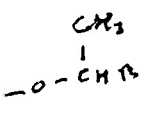
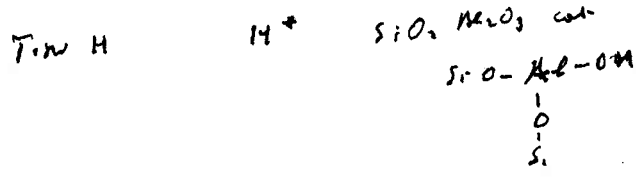
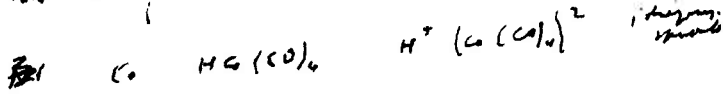
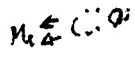
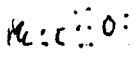
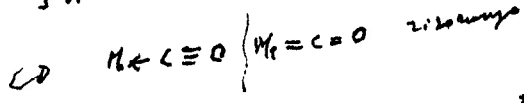
Al diversi tipi (ionica - catalisi - coordinata)

Teoria, I più comuni catalitici corrispondono con 2 tipi a reazione a fase massiccia. Generalmente reagono a temperature elevate. Reag. di superficie, reagiscono con i reagenti adsorbiti e vengono desorbite, altri due, sono quelli della rete dei composti coordinati.

Idrogenazione H^+ riduttore H^+ H^- (multivalenti in numero di us)
 Metalli di transizione \rightarrow dotati di orbitali completamente vuoti, (Tolman)
 Scala di Pauling: (forzile)
 carboni: metilici: $C-O = 1.85 \text{ \AA}$
 $C-M =$ dist. ovale
 numero di
 raggio covalente
 $- 0.16$

$BF_3 \cdot CO$
 $BF_3 \cdot NH_3$
 $BF_3 \cdot OEt_2$
 altri con carboni
 metilici

Struttura dei metalli: Ni $3d^8 4s^2 \rightarrow$ ~~transizione~~



CoH^+ catalisi

Electrolisi

Purogenesi $\left\{ \begin{array}{l} CO \\ \text{acido} \\ \text{allene} \end{array} \right.$ \rightarrow ~~metalli~~

Pd \rightarrow ~~metalli~~

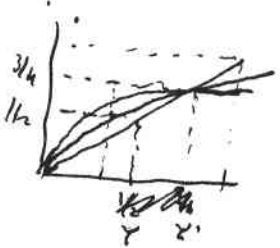
Idrogenazione elettrolitica (dispositivi)
 convenzionale a base di H_2 reag. in corrente cat.
 con superficie

Lezione IV

Importanza delle variabili nelle diverse industrie

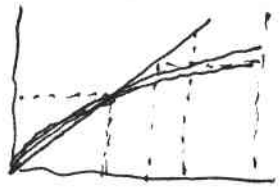
reg. max.
calcol. cost.
Prest. econ.
reg. organ.
spec. in

= 4 anni
 $\frac{Y'}{Y} = 2$ non
3 deriv.



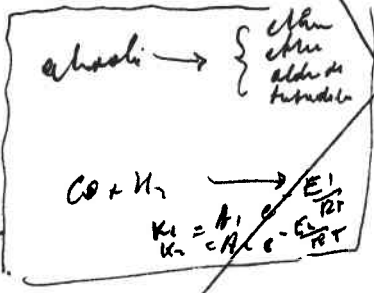
Diagrammi

$$\frac{1}{a} - \frac{1}{a_0} = k' t$$



Calcol. cost., reg. organ. prod., imp. in.

reg. organ. prod. caus. di imp. in. dovute al meccanismo.



reg. prod.

operatori
leva 162 - 174

Lei parlato soltanto nelle aziende nell'ordine di merito

Operatori come esempio leva 162-174
altri esempi di aziende (naturali)

Importanza delle variabili
nel calcolo dei costi
cost. imp. aut.
usa (funzion.) in.

Ex. 5

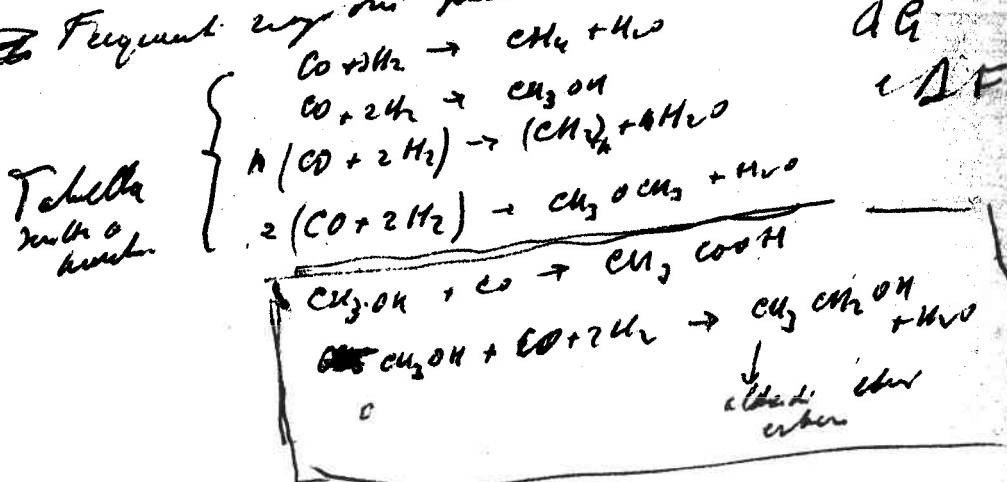
Parti con welle $\frac{1}{2}$

Casi in cui $\Delta G < 0$ e $\Delta G > 0$ per i reagenti
 a) (alta temperatura) - esent: ardy, CH_4 (P. velle)
 cirkon radikalica rapidissima

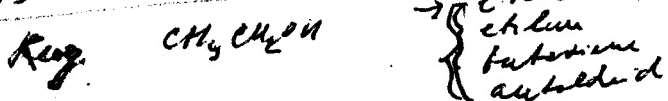
b) Reagenti ioniche (frequent in composti organici)
 (part $\Delta G, \Delta H$) \rightarrow zero reagenti (anche esteri, \bar{O} lester)

Casi in cui i fattori cinetici presentati in reazioni sono
 egualbi concorrenti in un intervallo con
 regioni parallele ($\Delta G < 0$)
 sopra concorrenti concorrenti (frequent in reazioni)

Frequent regions parallel



Elementi in
 p. 283



Principi cinetici (andole)

varq. on h temp. $K = A e^{-\frac{E}{RT}}$
 A = coeff. di reagenti
 E = energia di attivazione

Egry. cinetici $\frac{v_1}{v_2} = \frac{k_1 a_1^a \cdot a_2^b}{k_2 a_1^c \cdot a_2^d}$ $K = \frac{k_1''}{k_1'}$
 $a + b < c + d$

Principi Egry

$A \rightarrow B + C$ $K^* = \frac{a_B}{a_A}$
 $v_2 = K a_1$ $v_2 = \frac{kT}{h} e^{-\frac{E}{RT}}$
 $v_2 = \frac{kT}{h} e^{-\frac{E}{RT}} = a$
 $K a_1 = \frac{kT}{h} \frac{a^*}{v_{RR} K_2}$
 $K = \text{cost} \frac{a^*}{1} = \text{cost} K^* - \left(\frac{\Delta G}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \right)$

$K = 1.38 \cdot 10^{-10} \text{ Egry}$
 $h = 6.6 \cdot 10^{-34} \text{ Egry}$
 $K = 2.18 \cdot 10^{-10} \text{ Egry}$

Lezione 7

Leg. II m

Reazioni successive consecutive

ter. N. Manti: N. 600

Survival in long

catenaz. leg. E - espansa = funz NA
 (condiz. di imp. cont. di B.
 B = $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \dots$ $\frac{1}{2^n}$
 (2) (4) (5) (6) $\frac{1}{2^n} \times \frac{1}{2^n} \times \dots$

Imp. sim. della resp. in reattori stadio di miscelazione



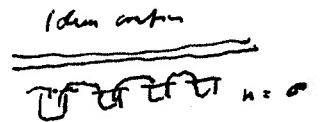
Figura del libro N. Manti

fig. 2 e 4

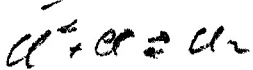
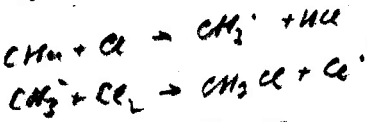
prodotto Tab. I
 " II

Tab III riciclo

Silicio: quadrangolare
 derivato



Cl'



inib. caten.

Indipendenza dal meccanismo (2) un. coltura di unione!

Req. catalitici $CH_4 + Cl_2$

Correl. con polimerizzazione

Reazioni radicali
 meccanismo -

catenaz. Na

propaganda

K_1 per la gene
 = cost

cat. Na stadi Zwick
 velocità avanti

cat. Al alchali North Am Form
 anno 192 velocità R. G. J. \uparrow

Reazioni di rottura

come scade V_2 si può prevedere l'architettura

Una
 fatto a
 tempo a
 parlare

Polimerizzazione catenica con catene grandi

di buon livello

Feb 2
 fig 1

$N_m = \text{val } A B_m$

$N_B = \text{val } B \text{ capi}$

per ogni A B imp. $\frac{1}{3} M R_2$

$N_B =$
 B capi
 su 2 AB imp.

$N_m = \frac{N_B^{m-1}}{(m-1)!} e^{-N_B}$

Lipine 8'

Combiner in form d'impurezza

Reazioni successive: Diversi tipi.

Reazioni ~~successive~~ consecutive in un catalizzatore
 sempre prodotti intermedi: alcoli \rightarrow alcoli

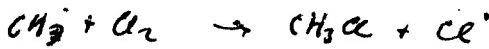
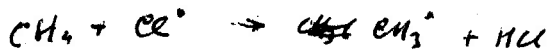
Reazioni successive consecutive

Isotazioni successive $CH_4 + Cl_2$

Addizioni successive (2 a grad.)

Miscelazioni radicalici \rightarrow \square \rightarrow 8 spere

" ionico \rightarrow $\left\{ \begin{array}{l} \text{classificazione di reazioni} \\ \text{reazioni} \end{array} \right.$



~~Reazione~~ (attacco) in fotochimica del benzolo
 distingue gli radicali unimolecolari R^{\bullet} del
 benzolo, con un catalizzatore fissa Cl_2
 non catalizzatore Cl_2
 R^{\bullet} e reazione $R^{\bullet} + Cl_2 \rightarrow RCl + Cl^{\bullet}$
 instabilità del complesso intermedio

Reazioni consecutive
 reazioni di chimica in alcoli, ammine, ecc.

Eliminazione delle variabili
 tempo nelle equn.
 di le partizioni

$$A + B \xrightarrow{k_1} AB \quad \frac{dx_1}{dt} = k_1 A B$$

$$AB \xrightarrow{k_2} A + B \quad \frac{dx_2}{dt} = k_2 A B$$

$$\frac{dx_1}{dx_2} = \frac{k_1}{k_2} \frac{A B}{A B} = \frac{k_1}{k_2} \frac{A_0 - x_1}{x_1 - x_2}$$

Integrazione e espansione
 finali nelle le equazioni
 in funzione

A, B. Funzione
 nella legge
 la funzione x_1, x_2
 di x_2, x_1
 x_1

documentazione: con N° 155
 con N° 160
 (N° 129-130)

Reazioni successive
 processo dimostrativo (N° 155)
 " continua (N° 160)
 (condizioni stazionarie)
 " continua in un reattore $\frac{dx_n}{dx_1} = \frac{k_{n-1}}{k_1} \frac{A_{n-1}}{A_0 - x_1}$
 (con N° 160 pag. 2163 illustrazione per
 l'azione dell'impurezza)

Lezione - 9

Reazioni parallele che formano prodotti
competingi con una o più reazioni secondarie

~~Caso della...~~

Passaggio dalla reazione a stati successivi
controllati dalla reazione e dalla
soluzione.

Caso dell'ordine di reazione (+ catalizzatori ausiliari)
Polimeri della Strato Zwart (prodotti v. v. v.)

Reazione di ordine all'ultimo ordine

~~Integrale~~

cinetica dell'ordine

distribuzione dei prodotti in base alla
applicazioni pratiche.

$$K_{eq} = \frac{M_B^{n-1}}{(M-1)^2} e^{-nB}$$

(n = ordine di reazione)
quando la... (n = ordine di reazione)

Reazione ad alta temperatura

in reazione di trasferimento

di calore

Catalizzatori

- Parte della chimica nuovo decanato ed alcuni aspetti della chimica chimica all'ora, impiego pratico
- Importanza della catalisi nella chim. ind. organica. 21 ore riservati
- lo sviluppo della industria chimica.
- 20-30 anni fa la massima parte della sintesi organica avveniva.
- attraverso comp. chim. che richiedevano temperature elevatissime.

OH; NH₂; ON struttura chimica; si trova sempre in presenza.

Oggi sempre qualche nuovo metodo di sintesi, peraltro (si cerca di sviluppare p. via diretta per catalisi. (mag. intermedia o intermedi catalitici).

- Per parte di chim. org. classica (p. l'ora) fa riferimento grandi raccolte storiche di conoscenze dei metodi e criteri di lavoro. ultimi libri (come quelli che non si devono usare).
- E' necessario da 20 anni circa che org. una mentalita' nuova. Metodi catal. i hanno qualche aiuto ma sono molto difficili. La chimica organica avviene in 14 anni fa.
- Si può dire che tutto il sviluppo della chim. organica (sintesi in aromatica) (dove si ha fatto: catalisi) per corsi di propaganda (sintesi in catalisi).

- Esempi di catalisi in chim. organica: catalisi di base in catena di catalisi.
- Primo: GRS. Bona per i catal. CH₂=CH → CH₃CHO → alcoli → glicoli → butadieni
- GRS solo 4 stadi catalitici: CH₂ → alcoli → stadi polimerizzazione II

- Prodotti di grande valore → derivati del petrolio (refining cat. Platforming)
- Ind. petrolifera { alcoli di alifamici (super fermentazione) } derivati chimici
- { dietero-olefine } intermedi chimici
- { dietero-olefine } intermedi chimici
- { ammoniaca } intermedi chimici
- { ammoniaca } intermedi chimici

- Evoluzione di processi non cat. a catalisi: ac. acetico → met. acetico → acetato
- acetic → aldi → acido acetico → acetato (alcol → acetato)
- propilene → alcool prop. → acetato
- benz. + propilene → cumene → idrocarburi → acetato

- Clorurazioni e ossidazioni: generali → selettive
- Idrog. deidrog.
- Ossidaz.
- Diodidaz. → idrocarb.
- Carbociclica, ecc.

- Clorurazioni delle catalisi nuove macchine: reduttiva → ossidativa
- reduttiva → ossidativa (con i vecchi catalisi)
- ossidativa → reduttiva (con i vecchi catalisi)

- Clorurazioni secondo metodo homolog.
- omogenea { per liquida
- eterogenea (liquida - liquida) { letteralmente continua
- (gas - liquida) { " mobile "
- catalisi solido - { catalisi sospesa gas
- { " "

- Importanza particolare catalisi eterogenea.
- Più importanti: CO + H₂ → CH₄
- { CH₃OH } alcolica
- { alcolica } alcolica
- CH₃-COOH → { alcolica } alcolica
- { condensazione } condensazione

- Problemi tecnologici: Alto max { diretta
- { Estr. piccolo } investimenti
- { A alto } interamente
- { Regime intermedio } dimensione
- { Heat transfer } low - attrition
- { Mass " } mantenere

non ho mai
cercati esempi
di catalisi
ind. chimica

non ho mai
cercati esempi
di catalisi
ind. chimica

$$K = A e^{-\frac{E}{RT}}$$

T=336 ca 489
T=712 339

Calculi: Adsorpsi

Preparasi on di katalisator di alk alkanol.

Support di avere un katalisator tu is kuat E. Lu valo sodisfakanti o du pusi di uabara di uabara Casoran pusiudu daffakanti ut u duna E, pu evare impurabul sapur di lah katalisator tu is kugle orabul tu dala dala
 $K = A e^{-\frac{E}{RT}}$ Faktor di impurasi A.

- Superfisi: spisi fusi
- N: centri aktivi / uniti impurasi (supi akti)
- Mekanisme di katalisator (9 hori)
- Reaksi: in katalisator
- " " mekanisme
- Conto: katalisator katalisator

Mekanisme impurasi: Reaksi di un shat un katalisator (cont. unu volume un. di katalisator)

Equilibrium $v_1 = K_1 (1-\theta)P$
 $v_2 = K_2 \theta$
 $K_1 P (1-\theta) = K_2 \theta$ $K = \frac{K_2}{K_1 P (1-\theta)}$ $K_1 P - K_2 \theta = 0$
 $\theta = \frac{v_2}{v_1 + v_2}$ (volume unu katalisator)

in unu katalisator $v = K P^{1/n}$

Potensial di katalisator $\epsilon = RT \ln \frac{P}{P_0}$
 valur di unu katalisator di unu shat

$p = 0.1$ in katalisator unu shat
 $p = 0.2 = 1$ katalisator unu shat

Tipe di unu katalisator

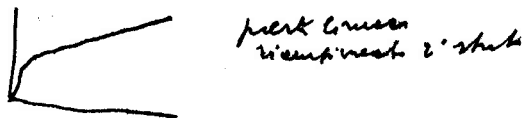


BET (Brunauer, Deming, Teller) di determinasi di unu katalisator unu shat di unu shat

$\ln \frac{P/P_0}{1-P/P_0} = \ln \frac{B-1}{V_1}$

Determinasi area: reproduksi unu shat - katalisator unu shat
 katalisator unu shat C_2 on F_2 (4-195)

Fig. 10.34 Cont. IV



p. 55 relogi on tu aktivi tu (area superfisi)

Chemisorpsi on 10-100 cal (ads. hri < 10)

H_2 on W $2 \cdot 70 - 103 = 37$ k cal.

O_2 on W $2 \cdot 130 - 117 = 143$ " " (maka katalisator unu shat)

Calor di unu katalisator unu shat $8.8 \cdot 10^{14}$ k cal/cm $4.6 \cdot 10^{14}$ k cal/cm atom

Clasifikasi $\frac{d \ln \frac{P}{1-P}}{d \ln \frac{P}{1-P}} = -\frac{q}{R}$ calor adsorpsi unu shat unu shat

$\frac{d \ln \frac{K P^{1/n}}{1+K P^{1/n}}}{d \ln \frac{P}{1-P}} = \frac{K P^{1/n}}{1+K P^{1/n}} = K P^{1/n}$

Calor di unu katalisator unu shat
 $2W + H_2 \rightarrow 2W + H-H$

$q_i = 2W-H - H-H$

$E_{W-H} = \frac{1}{2} (E_{W-W} + E_{H-H}) + 37000 (X_H - X_W)^2$
 $E_{W-W} = \frac{1}{2} (E_{W-W} + E_{H-H})$ calor unu shat unu shat

Req. di unu katalisator - Energi aktivi unu shat - Proses unu shat unu shat
 Fig. 10.32 (Fig 10.2 Enant I)

Presensi unu katalisator - Support
 Aktivi unu katalisator - Valur unu katalisator

Classificazione dei catalizzatori

$\left\{ \begin{array}{l} \text{Pigmenti colorati} \\ \text{di un catalizzatore} \\ \text{inorganici} \\ \text{grecchi} \end{array} \right.$

Supporto (usati ancora per catalizzatori) $\left\{ \begin{array}{l} \text{Generalmente soluzioni di zinco} \\ \text{con componenti ad attiv. alta} \end{array} \right.$

a) metodi forati

Supporto attivo $\left\{ \begin{array}{l} \text{Basta la catal. di Al.} \\ \text{(ad alta forza)} \\ \text{- cat. rivi.} \end{array} \right.$

Supporto inattivo (cat. a bassa temp. fusione ma stabili)

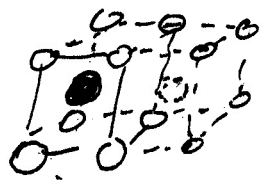
b) metodi chimici

Processi attivatori

- soluzioni saline
- Elementi e derivati
- Reduzioni
- Protezioni catalitiche
- Processi T. di un catalizzatore

$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \end{array} \right\} \text{Fe}_3\text{O}_4$

cat. attivi



In alcuni organici
regenerazione
preparata

Leucocatalizzatori

ZnO

Microchimica energ. a attivazione
di H_2 in C_2 di deidrogenazione

Resistenza meccanica contrazione volume

Effetti temp. fusione del supporto
Forma del catalizzatore $\left\{ \begin{array}{l} \text{in sospensione (cat. forata)} \\ \text{cat. forata} \\ \text{mobile (con rigenerazione)} \\ \text{derivato da un. metal. catalitico} \end{array} \right.$

Preparazione dei catalizzatori - (descrizione)

- proprietà da ricordare
Presenti in soluz. alla temperatura di lavoro
 $\text{ZnO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ CaO
 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ CH_3CO CH_3

(Microchimica spinta per)
Attivazione

Crescita superficiale $\text{ZnO} - \text{H}_2\text{CO}$

\rightarrow Contatti a più catalizzatori in una unica fase

Attivazione superficiale $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{HCl}$ - disidratazione - relativa.
 $\left. \begin{array}{l} \text{ZnO} \\ \text{Fe}_2\text{O}_3 \end{array} \right\} + \text{K}_2\text{CO}_3$

Frequente in catalizzatori solidi

- reag. in fase
- $\text{T}_2 \cdot \text{O}_2$
- $\text{ZnO} + \text{KOH}$
- in fase Al_2O_3 catalizzatore

Figure del Schwab

(KOH - H_2O)
Supporto per catalizzatori chimici Al_2O_3 - ZnO di varia natura in CaCO_3

