

153

150

ISTITUTO LOMBARDO DI SCIENZE E LETTERE
Estratto dai *Rendiconti*, Cl. di Scienze — Vol. LXXVIII. Fasc. I — 1944-45.

LEGGI DI RIPARTIZIONE DELLE SINGOLE SPECIE
MOLECOLARI NEI PRODOTTI DI UNA CATENA
DI REAZIONI SUCCESSIVE

Nota I del S. C. prof. G. NATTA



ULRICO HOEPLI
Libraio dell' Istituto Lombardo di Scienze e Lettere

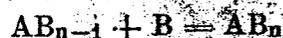
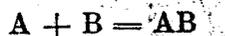
MILANO
1944 - 45

LEGGI DI RIPARTIZIONE DELLE SINGOLE SPECIE
MOLECOLARI NEI PRODOTTI DI UNA CATENA
DI REAZIONI SUCCESSIVE

Nota I del S. C. prof. G. NATTA

(presentata il 24 marzo 1945)

Sunto. — Sono state determinate per integrazione delle successive equazioni differenziali cinetiche le funzioni di ripartizioni delle specie molecolari dei prodotti di una catena di reazioni chimiche successive del tipo:



Per eliminazione della variabile tempo si è giunti a formulare delle equazioni di ripartizione, che esprimono la concentrazione delle molecole prodotte in funzione della variazione di concentrazione di una delle sostanze reagenti e di costanti, che vengono definite costanti di ripartizione, che corrispondono a rapporti tra costanti di velocità di reazione.

Nel caso che le premesse cinetiche vengano seguite dal meccanismo pratico delle reazioni, tali equazioni dovrebbero consentire di determinare la composizione dei prodotti di reazioni chimiche a catena del tipo considerato.

Il notevole moderno sviluppo della chimica delle macromolecole ed in particolare degli alti polimeri, rende interessante la conoscenza delle leggi che determinano la ripartizione delle molecole dei singoli individui chimici nel prodotto delle reazioni successive che li generano. Infatti i normali metodi di produzione delle macromolecole non conducono in generale alla formazione di un solo individuo chimico ma a quella di miscele di composti di peso molecolare diverso.

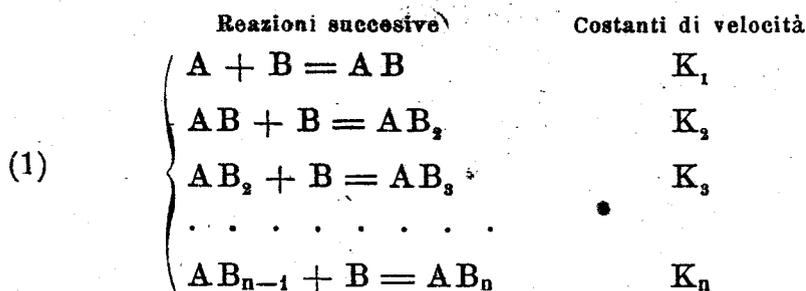
La impostazione matematica dello studio della composizione dei prodotti ottenibili da una catena di numerose reazioni suc-

cessive risulta estremamente complesso, se condotto con i metodi della cinetica classica, qualora il numero delle reazioni successive risulta elevato e qualora si tratta di reazioni di ordine superiore ad uno.

Nella letteratura vediamo, cionondimeno, largamente studiate certe reazioni a catena, quali quelle di polimerizzazione, ma il loro studio viene impostato in base a tali notevoli ammissioni semplificative da non consentire la determinazione delle costanti di velocità delle singole reazioni successive di accrescimento del polimero. Infatti il complesso delle reazioni susseguenti viene per lo più scisso in tre distinte fasi, quella di inizio della catena, quella di accrescimento e quella di rottura, senza penetrare l'intimo meccanismo cinetico dei singoli stati di accrescimento ⁽¹⁾.

Per le reazioni di eterificazione dei glicoli con i diacidi con formazione di poliesteri lineari, sono state studiate da Flory ⁽²⁾ le funzioni di ripartizione dei poliesteri prodotti, supponendo però che le costanti di velocità di reazione siano le stesse per i composti semplici di partenza che per i poliesteri in via di accrescimento. Tale ipotesi appare troppo semplificativa poichè in generale con l'aumento del peso molecolare diminuisce la reattività.

Allo scopo di gettare le basi per la determinazione della composizione dei prodotti di una lunga catena di reazioni ho intrapreso ora dal punto di vista matematico lo studio cinetico di una catena di reazioni del tipo:



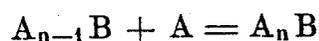
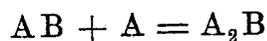
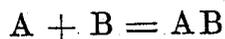
A tale schema è possibile ricondurre anche il caso delle reazioni di semplice polimerizzazione qualora sia prodotta da catalizzatori. Infatti Schulz ammette, nel caso della produzione di polistirolo nella polimerizzazione di un monomero A in presenza di

⁽¹⁾ G. V. Schulz e Husemann - Zeit. phys. Chem. (B) 39, 246 (1938).

G. V. Schulz - Zeit. f. Elektroch. 47, 265 (1941).

⁽²⁾ P. I. Flory - J. Am. Chem. Soc. 58, 1877 (1936).

un catalizzatore B, il seguente meccanismo:



Siccome però il composto A_nB può dissociarsi in A_n e B rigenerando il catalizzatore, la cinetica del processo è equiparabile a quello di una reazione che avviene ad una concentrazione di B che è praticamente costante durante il processo ed è funzione della concentrazione iniziale di B.

Per reazioni condotte a volume costante le equazioni differenziali, che, in base ai concetti della cinetica classica, danno la velocità di formazione dei singoli composti intermedi nella catena (1), sono del seguente tipo:

$$(2) \quad \frac{d \sum_n^{\infty} C_A B_x}{dt} = K_n \left(\sum_{n-1}^{\infty} C_{AB_x} - \sum_n^{\infty} C_{AB_x} \right) C_B$$

dove C_B è pure funzione di t essendo:

$$(3) \quad C_B = C_{B_0} - \sum_1^{\infty} C_{AB_x} - \sum_2^{\infty} C_{AB_x} - \sum_3^{\infty} C_{AB_x} \dots$$

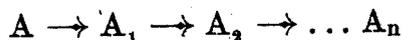
Con $\sum_n^{\infty} C_{AB_x}$ si intende tutta la quantità di AB_n formata nell'intervallo di tempo considerato, perchè quest'ultima è eguale alla quantità C_{AB_n} presente più le quantità presenti di $C_{AB_{n+1}}$, $C_{AB_{n+2}} \dots$ essendosi tali composti formati tutti per decomposizione di parte del AB_n formato precedentemente. La quantità C_{AB_n} presente è data dalla differenza tra quella formata e quella decomposta, essendo quella decomposta data da $\sum_{n+1}^{\infty} C_{AB_x}$.

$$(4) \quad C_{AB_n} = \sum_n^{\infty} C_{AB_x} - \sum_{n+1}^{\infty} C_{AB_x}$$

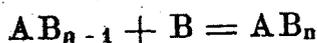
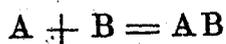
Data la difficoltà di integrare un sistema di n equazioni differenziali del tipo (2), ho iniziale lo studio affrontando dapprima il caso più semplice, quello che risulta qualora si ammetta che la concentrazione di B sia costante durante tutto il complesso delle reazioni. In seguito si è risolto il problema anche per C_B variabile con il tempo esprimendo però C_{AB_n} non più in funzione del tempo ma di altre variabili, ad es. della concentrazione C_A .

I. - Determinazione delle concentrazioni dei prodotti delle reazioni successive in funzione del tempo per $C_B = \text{cost.}$

Tale ipotesi che corrisponderebbe come svolgimento cinetico ad una catena di n reazioni monomolecolari:



può essere accettato anche per reazioni del tipo:



quando si operi a $C_B = \text{cost.}$ oppure quando la concentrazione iniziale di B risulti molto grande e la reazione si interrompa quando solo una piccola parte di B ha reagito, cosicchè la concentrazione C_B possa ammettersi praticamente costante durante il decorso considerato della reazione ed eguale a quella iniziale. Indicando per semplicità con a_0 la concentrazione iniziale di A e con b quella costante di B la equazione differenziale che da la velocità di reazione risulta:

$$(5) \quad \frac{d \sum_n^{\infty} C_{AB_x}}{dt} = K_n b \left(\sum_{n-1}^{\infty} C_{AB_x} - \sum_n^{\infty} C_{AB_x} \right)$$

Nel caso che tutte le costanti di velocità delle reazioni $K_1, K_2, K_3, \dots, K_n$ siano diverse tra di loro risulta per integrazione della prima delle equazioni differenziali:

$$(6) \quad \sum_1^{\infty} C_{AB_x} = a_0 (1 - e^{-K_1 b t})$$

per integrazione della seconda:

$$(7) \quad \frac{d \sum_2^{\infty} C_{AB_x}}{dt} = K_2 b \left[\left\{ a_0 (1 - e^{-K_1 b t}) - \sum_2^{\infty} C_{AB_x} \right\} \right]$$

$$\sum_2^{\infty} C_{AB_x} = a_0 \left(1 - \frac{K_2}{K_2 - K_1} e^{-K_1 b t} + \frac{K_1}{K_2 - K_1} e^{-K_2 b t} \right)$$

Queste due prime equazioni sono analoghe a quelle già note dalla

letteratura ⁽⁴⁾ sulla cinetica di due reazioni monomolecolari successive. Per la terza reazione ho ottenuto per integrazione con procedimento analogo:

$$(8) \quad \sum_3^{\infty} C_{AB_x} = a_0 \left[1 - \frac{K_2 K_3}{(K_1 - K_2)(K_1 - K_3)} e^{-K_1 bt} - \frac{K_1 K_3}{(K_2 - K_1)(K_2 - K_3)} e^{-K_2 bt} - \frac{K_1 K_2}{(K_3 - K_1)(K_3 - K_2)} e^{-K_3 bt} \right]$$

E così via sono giunto ad equazioni analoghe per $\sum_n^{\infty} C_{AB_x}$, ma sempre più complesse man mano che aumenta il valore di n .

Per il termine generico $\sum_n^{\infty} C_{AB_x}$ si ha una equazione del tipo:

$$(9) \quad \sum_n^{\infty} C_{AB_x} = a_0 \left[1 + (\alpha_1)_n e^{-K_1 bt} + (\alpha_2)_n e^{-K_2 bt} + \dots + (\alpha_n)_n e^{-K_n bt} \right]$$

I termini $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 \dots \alpha_n$ sono calcolabili coll'espressione generale:

$$(10) \quad (\alpha_m)_n = \frac{K_1 K_2 \dots K_n}{K_m (K_m - K_1) (K_m - K_2) \dots (K_m - K_n)} (-1)^n$$

dove nel prodotto di n fattori a numeratore della frazione compaiono tutte le costanti di velocità da K_1 a K_n e nel prodotto di n fattori a denominatore la costante K_m e tutte le $(n-1)$ differenze tra la costante K_m e le altre $(n-1)$ costanti K .

*nel denominatore non
tende a zero il termine
(K_m - K_m)*

Ad esempio per $n=4$ si hanno nella applicazione della (9) quattro costanti α_4 e precisamente:

$$(\alpha_1)_4 = \frac{K_2 K_3 K_4}{(K_1 - K_2)(K_1 - K_3)(K_1 - K_4)}$$

$$(\alpha_2)_4 = \frac{K_1 K_3 K_4}{(K_2 - K_1)(K_2 - K_3)(K_2 - K_4)}$$

$$(\alpha_3)_4 = \frac{K_1 K_2 K_4}{(K_3 - K_1)(K_3 - K_2)(K_3 - K_4)}$$

⁽³⁾ E. V. Schulz e Husemann - Zeit. phys. Chem. (B) 39, 270 (1938).

⁽⁴⁾ K. W. F. Kohbrausch - Handbuch der Experimentalphysik, 15, 656. Lipsia (1928). A. Eucken e M. Jakob - Der Chemie Ingenieur, 3/1, 211 Akademische Verlagsges Lipsia (1937).

$$(\alpha_4)_4 = \frac{K_1 K_2 K_3}{(K_4 - K_1)(K_4 - K_2)(K_4 - K_3)}$$

Come verifica consideriamo l'equazione cinetica generale (5) che possiamo scrivere:

$$\sum_{n-1}^{\infty} C_{AB_x} = \frac{1}{K_{nb}} \frac{d \sum_n^{\infty} C_{AB_x}}{dt} + \sum_n^{\infty} C_{AB_x}.$$

Sostituiamo al posto di $\sum_n^{\infty} C_{AB_x}$ la espressione (9) e risulterà:

$$\begin{aligned} \sum_{n-1}^{\infty} C_{AB_x} &= a_0 \left(1 + (\alpha_1)_n \left(e^{-K_1 bt} + \frac{d e^{-K_1 bt}}{K_n b dt} \right) \right. \\ &\quad \left. + (\alpha_2)_n \left(e^{-K_2 bt} + \frac{d e^{-K_2 bt}}{K_n b dt} \right) + \dots \right) \\ &= a_0 \left(1 + (\alpha_1)_n \left(1 - \frac{K_1}{K_n} \right) e^{-K_1 bt} + (\alpha_2)_n \left(1 - \frac{K_2}{K_n} \right) e^{-K_2 bt} + \dots \right) \end{aligned}$$

ma:

$$(\alpha_1)_n \left(\frac{K_n - K_1}{K_n} \right) = (\alpha_1)_{n-1}, \quad (\alpha_2)_n \left(\frac{K_n - K_2}{K_n} \right) = (\alpha_2)_{n-1}, \text{ ecc.}$$

mentre il termine in $(\alpha_n)_n$ scompare perchè resta moltiplicato per zero. Quindi risulta:

$$\sum_{n-1}^{\infty} C_{AB_x} = a_0 (1 + (\alpha_1)_{n-1} e^{-K_1 bt} + (\alpha_2)_{n-1} e^{-K_2 bt} + \dots)$$

come verrebbe anche definito applicando le formule generali (9) e (10). Risulta così dimostrata la esattezza della equazione (9).

Possiamo ora applicare la (4) per calcolare la concentrazione di un composto qualsiasi C_{AB_n} che risulta:

$$\begin{aligned} (11) \quad C_{AB_n} &= a_0 \cdot K_1 K_2 \dots K_n \left(\frac{1}{(K_1 - K_2) \dots (K_1 - K_3) \dots (K_1 - K_{n+1})} e^{-K_1 bt} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{(K_2 - K_1)(K_2 - K_3) \dots (K_2 - K_{n+1})} e^{-K_2 bt} + \dots \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{(K_{n+1} - K_1)(K_{n+1} - K_2) \dots (K_{n+1} - K_n)} e^{-K_{n+1} bt} \right) (-1)^n \end{aligned}$$

Le espressioni (9) e quindi la (7), (8), (10), (11) valgono soltanto quando le $K_1, K_2, K_3 \dots K_n$ sono tutte diverse tra di loro.

Nel caso che sia invece $K_1 = K_2$ la equazione (7) viene sostituita dalla seguente:

$$(13) \quad \sum_2^{\infty} C_{AB_x} = a_0 \left[1 - (1 + Kbt) e^{-Kbt} \right]$$

e se anche $K_3 = K_2$ invece della equazione (8) si deve assumere la seguente:

$$(14) \quad \sum_3^{\infty} C_{AB_x} = a_0 \left(1 - \frac{1 + (1 + bKt)^2}{2} e^{-Kbt} \right).$$

Per i termini successivi nel caso che sia pure $K_3 = K_4 \dots K_n$ si giunge alla formula generale:

$$(15) \quad \sum_n^{\infty} C_{AB_x} = a_0 \left[1 - \left(1 + Kbt + \frac{(Kbt)^2}{2} + \frac{(Kbt)^3}{6} + \dots + \frac{(Kbt)^{n-1}}{(n-1)!} \right) e^{-Kbt} \right]$$

Essendo:

$$C_{AB_n} = \sum_n^{\infty} C_{AB_x} - \sum_{n+1}^{\infty} C_{AB_x}$$

risulta in questo caso semplice determinare C_{AB_n} . Infatti:

$$(16) \quad \left\{ \begin{array}{l} C_A = a_0 e^{-Kbt} \\ C_{AB} = a_0 Kbt e^{-Kbt} \\ C_{AB_2} = a_0 \frac{(Kbt)^2}{2} e^{-Kbt} \\ \dots \\ C_{AB_n} = a_0 \frac{(Kbt)^n}{(n)!} e^{-Kbt} \end{array} \right.$$

È quindi in tal caso molto facile determinare la composizione del prodotto in funzione di Kbt . Lo sviluppo di una serie:

$$1 + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3!} + \frac{x^4}{4!} \dots$$

risulta eguale ad e^x e quindi $\sum_1^{\infty} C_{AB_x}$ è eguale ad $a_0(1 - e^{-Kbt})$ ossia eguale ad $a_0 - C_A$.

È prevedibile che il caso che tutte le costanti siano tra loro eguali non presenti interesse pratico, perchè in realtà è ben poco verosimile che la costante K risulti costante in una serie di reazioni chimiche successive.

Però può presentarsi il caso che vari notevolmente per le prime reazioni di una catena e poi tale variazione tra un valore di K ed il successivo vada man mano diminuendo cosicchè K possa ritenersi costante per le reazioni successive ad un dato numero di esse.

Esaminiamo ad es. per renderci conto del tipo di equazioni che risultano in tali casi, quello corrispondente a: $K_1 \neq K_2$ e $K_2 = K_3$.

I termini $\sum_1^\infty C_{AB_x}$ e $\sum_2^\infty C_{AB_x}$ sono dati come nel primo caso esaminato dalle relazioni (6) e (7).

Per il termine successivo abbiamo:

$$(17) \quad \sum_3^\infty C_{AB_x} = a_0 \left[1 - \frac{K_2^2}{(K_2 - K_1)^2} \right] e^{-K_1 bt} + \\ + \left[\frac{K_1 K_2}{(K_2 - K_1)^2} - \frac{K_1}{K_1 - K_2} (1 + K_2 t) \right] e^{-K_2 t}$$

I successivi termini se fosse ancora $K_2 = K_3 = K_4 \dots$ risultano più complessi e li tralasciamo per brevità.

Analogamente nel caso che fosse $K_1 \neq K_2 \neq K_3 \dots \neq K_g$ e $K_g = K_n$ i primi termini risultano dati dall'equazione del tipo (9) ed il successivo da un'equazione combinata del tipo (9) e del tipo (15) contenente g esponenziali facilmente ricavabili.

Le formule precedenti consentono però, a chi ha un poco di manualità nel calcolo integrale, di risolvere per analogia gli eventuali altri casi che possono presentarsi in pratica.

Risulta così possibile impostare matematicamente il calcolo cinetico di una reazione a catena del tipo (1), qualunque valore assumano le costanti di velocità K .

Le formule che sono state precedentemente indicate valgono però solo se la concentrazione di C_B è tale da potersi ritenere costante durante tutto il corso della catena di reazioni successive considerate. In caso diverso occorre adottare altri criteri che esponiamo nel capitolo seguente.

II. - Leggi di ripartizioni delle specie molecolari prodotte in una catena di n reazioni del tipo $A + B = AB$, $AB + B = AB_2$, ... in funzione della concentrazione di A.

Nel caso che tanto C_A che C_B varino sensibilmente col tempo non è possibile adottare le espressioni indicate dalla (6) alla (17) svolte nel capitolo precedente.

La integrazione della equazione differenziale (2) appare in tal caso un'impresa difficile poichè C_B è funzione delle concentrazioni di tutti i prodotti della reazione secondo la (3) che può essere scritta anche in questa forma:

$$C_B = C_{B_0} - C_{AB_1} - 2C_{AB_2} - 3C_{AB_3} \dots$$

e quindi risulta impossibile separare le variabili.

Ho cionondimeno risolto il problema di determinare le proporzioni relative dei prodotti di reazione eliminando la variabile tempo e sostituendola con un'altra variabile, ad es. con quella che indica la concentrazione di uno qualsiasi dei prodotti della reazione o più semplicemente con quella C_A .

Espongo i concetti che mi hanno permesso di giungere così a delle leggi di ripartizione partendo dalle equazioni differenziali risultanti dalle ordinarie leggi cinetiche.

Consideriamo ~~il prodotto delle due varianti C_B e t come una nuova variabile:~~ *Introduciamo una nuova variabile θ legata a C_B ed a t dalle espressioni*

$$\theta = C_B \cdot t$$

$d\theta = C_B dt$

Le equazioni dalla (7) alla (17) sono allora applicabili in qualunque caso qualora sostituiamo θ a bt , non più limitatamente al caso di $b = \text{cost.}$

Si hanno allora nel caso più generale in cui tutte le costanti K_1, K_2, \dots, K_n siano diverse tra loro le seguenti equazioni ottenute dalla equazione (9), tenuto conto della (4):

$$(18) \quad C_{AB} = a_0 \frac{K_1}{K_2 - K_1} (e^{-K_1\theta} - e^{-K_2\theta})$$

$$(19) \quad C_{AB_2} = a_0 K_1 K_2 \left(\frac{e^{-K_1\theta}}{(K_1 - K_2)(K_1 - K_3)} + \frac{e^{-K_2\theta}}{(K_2 - K_1)(K_2 - K_3)} + \frac{e^{-K_3\theta}}{(K_3 - K_1)(K_3 - K_2)} \right)$$

.....

$$(20) \quad C_{AB_n} = (-1)^n a_0 K_1 K_2 \dots K_n \left(\frac{e^{-K_1 \theta}}{(K_1 - K_2)(K_1 - K_3) \dots (K_1 - K_{n+1})} + \right. \\ \left. + \frac{e^{-K_2 \theta}}{(K_2 - K_1)(K_2 - K_3) \dots (K_2 - K_{n+1})} + \right. \\ \left. \dots + \frac{e^{-K_{n+1} \theta}}{(K_{n+1} - K_1)(K_{n+1} - K_2) \dots (K_{n+1} - K_n)} \right).$$

Risulta così che ciascuna delle concentrazioni C_{AB_x} è funzione univoca di θ e quindi possiamo nelle equazioni (18), (19), (20) sostituire alla variabile θ una qualsiasi delle variabili C_{AB_x} .

Noi sappiamo ad esempio che $\sum_1^\infty C_{AB_x}$ è eguale alla quantità di A che ha reagito:

$$\sum_1^\infty C_{AB_x} = a_0 - C_A.$$

Possiamo quindi trovare il valore di θ che corrisponde ad ogni dato valore $(a_0 - C_A)$ di A che ha reagito, o addirittura esprimere θ in funzione di C_A .

$$(21) \quad \theta = -\frac{1}{K_1} \lg \frac{C_A}{a_0}.$$

Sostituendo tale valore di θ nelle equazioni dalla (18) alla (20) si ha:

$$C_{AB} = a_0 \frac{K_1}{K_2 - K_1} \left(\frac{C_A}{a_0} - \left(\frac{C_A}{a_0} \right)^{\frac{K_2}{K_1}} \right) \\ C_{AB_2} = a_0 K_1 K_2 \left[\frac{1}{(K_1 - K_2)(K_1 - K_3)} \frac{C_A}{a_0} + \right. \\ \left. + \frac{1}{(K_2 - K_1)(K_2 - K_3)} \left(\frac{C_A}{a_0} \right)^{\frac{K_2}{K_1}} + \frac{1}{(K_3 - K_1)(K_3 - K_2)} \left(\frac{C_A}{a_0} \right)^{\frac{K_3}{K_1}} \right] \\ \dots \\ (22) \quad C_{AB_n} = a_0 (-1)^n \left[(\beta_1)_n \frac{C_A}{a_0} + (\beta_2)_n \left(\frac{C_A}{a_0} \right)^{\frac{K_2}{K_1}} + \right. \\ \left. + (\beta_3)_n \left(\frac{C_A}{a_0} \right)^{\frac{K_3}{K_1}} + (\beta_{n+1})_n \left(\frac{C_A}{a_0} \right)^{\frac{K_{n+1}}{K_1}} \right] K_1 K_2 \dots K_n$$

dove con il termine generico $(\beta_m)_n$ intendiamo:

$$(23) \quad (\beta_m)_n = \frac{1}{(K_m - K_1)(K_m - K_2) \dots (K_m - K_{n+1})}$$

Data la scomparsa della variabile tempo non hanno più significato i valori singoli di K_1, K_2, \dots, K_n , ma interessano solo i rapporti. Noi troviamo infatti nelle equazioni (22) e (23) solo i rapporti $K_2/K_1, K_3/K_1$.

Indicando con una nuova costante k_2 il rapporto $\frac{K_2}{K_1}$ ed in generale adottando le nuove costanti $k_n = \frac{K_n}{K_1}$, la formula che da $\sum_n^\infty C_{AB_n}$ e quella (22) assumono la forma più semplice:

$$\sum_n^\infty C_{AB_n} = a_0 \left(1 + (\alpha_1)_n \frac{C_A}{a_0} + (\alpha_2)_n \left(\frac{C_A}{a_0} \right)^{k_2} + (\alpha_3)_n \left(\frac{C_A}{a_0} \right)^{k_3} \dots \right)$$

$$(24) \quad C_{AB_n} = a_0 k_2 \dots k_n (-1)^n \left[(\beta_1)_n \frac{C_A}{a_0} + \right.$$

$$\left. + (\beta_2)_n \left(\frac{C_A}{a_0} \right)^{k_2} + \dots + (\beta_{n+1})_n \left(\frac{C_A}{a_0} \right)^{k_{n+1}} \right]$$

mentre le costanti α e β possono anch'esse essere espresse in funzione delle nuove costanti k con delle frazioni:

$$(\alpha_1)_n = \frac{k_2 k_3 \dots k_n}{(1 - k_2)(1 - k_3) \dots (1 - k_n)}$$

$$(\alpha_m)_n = \frac{k_2 k_3 \dots k_n}{k_m (k_m - 1) (k_m - k_2) \dots (k_m - k_n)} (-1)^n$$

$$(\beta_1)_n = \frac{1}{(1 - k_2)(1 - k_3) \dots (1 - k_{n+1})}$$

$$(\beta_m)_n = \frac{1}{(k_m - 1)(k_m - k_2) \dots (k_m - k_{n+1})}$$

Nel denominatore delle costanti α_n compaiono oltre a $(k_m - 1)$ le $n - 2$ differenze tra k_m e le altre $(n - 2)$ costanti k .

La concentrazione C_{AB_n} raggiunge un massimo quando:

$$dC_{AB_n}/dC_A = 0.$$

Ciò si verifica quando:

$$k_1(\beta_1)_n \frac{C_A}{a_0} + k_2(\beta_2)_n \left(\frac{C_A}{a_0}\right)^{k_2} + \dots + k_{n+1}(\beta_{n+1})_n \left(\frac{C_A}{a_0}\right)^{k_{n+1}} = 0.$$

Nel caso che sia $K_1 = K_2 = K_3 \dots = K_n$ risulta $k_2 = k_3 = 1$ ed allora costituendo al posto di $\theta = bt$ nella (13), (14) il suo valore in funzione di C_A dato dalla (21) si ha:

$$\sum_1^{\infty} C_{AB_x} = a_0 - C_A$$

$$(25) \quad \sum_2^{\infty} C_{AB_x} = a_0 - \left(1 + \lg \frac{C_A}{a_0}\right) C_A$$

$$(26) \quad \sum_3^{\infty} C_{AB_x} = a_0 - \frac{1 + \left(1 + \lg \frac{C_A}{a_0}\right)^2}{2} C_A$$

$$(27) \quad \sum_n^{\infty} C_{AB_x} = a_0 - \left[1 + \lg \frac{a_0}{C_A} + \frac{\left(\lg \frac{a_0}{C_A}\right)^2}{2} + \frac{\left(\lg \frac{a_0}{C_A}\right)^3}{6} + \dots + \frac{\left(\lg \frac{a_0}{C_A}\right)^{n-1}}{(n-1)!}\right] C_A.$$

Le concentrazioni delle singole specie molecolari AB_n risultano allora le seguenti:

$$(28) \quad C_{AB} = C_A \lg \frac{a_0}{C_A}$$

$$(29) \quad C_{AB_2} = C_A \frac{\left(\lg \frac{a_0}{C_A}\right)^2}{2}$$

.....

$$(30) \quad C_{AB_n} = C_A \frac{\left(\lg \frac{a_0}{C_A}\right)^n}{(n)!}.$$

In quest'ultimo caso ($K_1 = K_2 = K_3 \dots = K_n$) si hanno delle relazioni estremamente semplici, che esprimono la concentrazione

delle singole specie molecolari in funzione della concentrazione istantanea C_A e della considerazione iniziale a_0 .

Il valore massimo di C_{AB_n} viene raggiunto quando:

$$\lg \frac{a_0}{C_A} = n.$$

Le leggi di ripartizione delle masse.

In una serie di reazioni tra loro concatenate le quantità delle singole specie molecolari prodotte possono essere espresse con relazioni matematiche, del tipo delle reazioni (25)-(30), che risultano relativamente semplici (in confronto alle corrispondenti equazioni cinetiche), qualora le concentrazioni dei prodotti della reazione vengono espresse in funzione della concentrazione iniziale e della concentrazione istantanea di una delle specie reagenti e di *alcune costanti che definiamo come costanti di ripartizione*.

Le leggi o funzioni di ripartizione delle specie molecolari così definite presentano rispetto alle leggi cinetiche, che pure potrebbero permettere la determinazione della composizione finale, il vantaggio di risultare molto più semplici e di non considerare la variabile tempo, venendo le concentrazioni espresse in funzione solo delle quantità di sostanza che ha reagito e delle costanti di ripartizione.

Rispetto alle costanti cinetiche che variano notevolmente i loro valori colla temperatura e per azione di certi agenti esterni (quale la presenza di catalizzatore), le costanti di ripartizione risentono meno di tali fattori e quindi le leggi di ripartizione si prestano meglio delle leggi cinetiche allo studio della composizione dei prodotti di reazioni chimiche complesse.

Le costanti di ripartizione, come le costanti di velocità di reazione, possono essere determinate sperimentalmente, ma possono essere anche talvolta dedotte da queste ultime, poichè ogni costante di ripartizione è eguale al rapporto tra due costanti di velocità di reazione.

La conoscenza delle leggi di ripartizione può anche risultare di notevole ausilio allo studio cinetico classico, perchè esse permettono, qualora siano note le costanti di ripartizione e la costante di velocità della reazione iniziale, di determinare anche le costanti di velocità di reazione delle reazioni successive, che di per se sarebbero difficilmente misurabili con i metodi cinetici classici.

Il fatto che in certe reazioni a catena, che portano alla formazione di polimeri solidi (ad es. polistiroli), la composizione del prodotto della reazione sembra indipendente dalla quantità di monomero che ha reagito, si può attribuire all'elevato valore numerico delle costanti di ripartizione, ed al fatto che il polimero forma una nuova fase (sia pure colloidalmente dispersa) e la concentrazione del monomero nella fase liquida omogenea presente praticamente non varia col procedere della reazione.

Le funzioni di ripartizione di massa sono perciò applicabili soltanto a catene di reazioni omogenee successive e distinte e non a tutte le reazioni a catena.

Dato il notevole interesse pratico che può presentare la conoscenza delle leggi di ripartizione, abbiamo effettuato una serie di ricerche per confermare sperimentalmente i risultati dello studio teorico qui sviluppato. Esse saranno oggetto di prossime pubblicazioni che permetteranno di meglio approfondire il meccanismo delle catene di reazioni successive e quello delle cosiddette reazioni a catena.

Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano e Centro Studi di Tecnologie chimiche del Consiglio Nazionale delle Ricerche.