

34
188
G. NATTA E E. MANTICA

Ripartizione dei prodotti di reazione in
una serie di reazioni successive concorrenti

ESTRATTO

DALLA GAZZETTA CHIMICA ITALIANA, VOL. 81

R O M A 1 9 5 1

differenziali cinetiche, esprimendo le concentrazioni delle diverse specie di molecole non in funzione del tempo, ma in funzione della concentrazione di uno dei prodotti. Successivamente diversi casi particolari sono stati affrontati (⁴), ma la prima soluzione completa del problema per un numero n qualsiasi di reazioni successive bimolecolari irreversibili è contenuta in un lavoro di uno di noi del 1945 (⁵). In questo lavoro si è giunti ad una serie di espressioni che permettono di determinare la concentrazione di ogni specie molecolare in funzione della quantità di sostanza A reagita e di una serie di costanti k_2, k_3, \dots, k_n , alle quali si è dato il nome di costanti di ripartizione e che risultano essere i rapporti tra le costanti di velocità della reazione $2, 3, \dots, n$ e la costante di velocità della prima reazione considerata. Una verifica di tali espressioni è stata fatta per la serie di reazioni successive tra alcool metilico ed ossido di etilene con formazione di eteri dei poliglicoli.

Recentemente abbiamo ripreso il problema per effettuare una più ampia verifica delle espressioni allora proposte. Durante questi nuovi studi abbiamo pure risolto qualche altro problema di interesse pratico, quale quello di trovare espressioni matematiche che permettano di determinare l'influenza del riciclo di uno o più prodotti intermedi e del modo di operare, continuo o discontinuo, sulla composizione finale del sistema. Questi studi saranno oggetto di un lavoro a parte. Ci limitiamo in questa comunicazione a riferire su alcune anomalie riscontrate sistematicamente nella massima parte delle serie di reazioni del tipo considerato da noi esaminate. Tali anomalie consistono nella non costanza delle costanti di ripartizione che assumono valori decrescenti con il procedere della reazione. L'interpretazione di questi scostamenti presenta un notevole interesse perchè ci illumina sulla transizione tra le serie di reazioni successive del tipo sopra citato, in cui i valori di k_2, k_3, \dots, k_n sono relativamente poco diversi da 1 e per le quali ogni gradino può essere sperimentalmente studiato, e le reazioni a catena (tipo quella di polimerizzazione), nelle quali i valori delle costanti k_2, k_3, \dots, k_n assumono valori elevatissimi e tali da impedire che ogni fase intermedia del processo di accrescimento della catena possa venire isolatamente studiata per via sperimentale.

Le costanti di ripartizione in una serie di reazioni successive. — Riprendiamo in esame la serie di reazioni successive concorrenti (1). Le velocità di formazione dei singoli prodotti della catena di reazioni sono espresse dalle seguenti equazioni:

(⁴) R. M. FUOSS, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 2406 (1943); C. POTTER e W. C. MACDONALD, *Canadian J. Res.*, **25-B**, 415 (1947); *Am. Chem. Abstracts*, **42**, 21-b (1948).

(⁵) G. NATTA, *Rend. Ist. Lombardo Sci. lettere*, **78**, 307 (1945).

delle (v') si arriva dopo opportune trasformazioni alla seguente espressione di x_2 :

$$(VII) \quad x_2 = a_0 \left[1 + \frac{k_2}{1-k_2} \left(\frac{a_0-x_1}{a_0} \right) + \frac{1}{k_2-1} \left(\frac{a_0-x_1}{a_0} \right) k_2 \right]$$

Per x_3 si ha invece:

$$(VIII) \quad x_3 = a_0 \left[1 - \frac{k_2 k_3}{(1-k_2)(1-k_3)} \left(\frac{a_0-x_1}{a_0} \right) - \frac{k_3}{(k_2-1)(k_2-k_3)} \left(\frac{a_0-x_1}{a_0} \right) k_2 \right. \\ \left. - \frac{k_2}{(k_3-1)(k_3-k_2)} \left(\frac{a_0-x_1}{a_0} \right) k_3 \right]$$

In generale per la quantità formata del prodotto ennesimo si ha la espressione:

$$(IX) \quad x_n = a_0 \left[1 + (\alpha_1)_n \left(\frac{a_0-x_1}{a_0} \right) + (\alpha_2)_n \left(\frac{a_0-x_1}{a_0} \right) k_2 + \dots + (\alpha_n)_n \left(\frac{a_0-x_1}{a_0} \right) k_n \right]$$

in cui si ha:

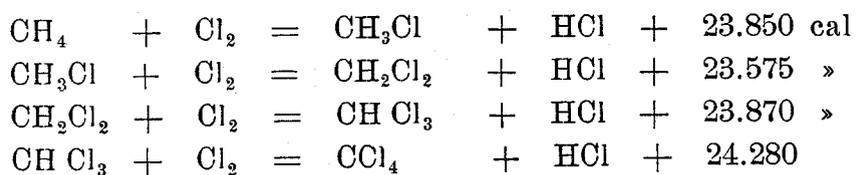
$$(\alpha_m)_n = \frac{k_2 k_3 \dots k_n}{k_m(k_m-1)(k_m-k_2) \dots (k_m-k_n)} \quad (-1)^n$$

intendendosi cancellato al denominatore il termine $k_m - k_m$.

La validità delle espressioni sopra indicate è condizionata all'effettiva costanza delle costanti di velocità o per lo meno alla costanza dei loro rapporti ossia delle costanti di ripartizione. Poichè una variazione della temperatura influisce nello stesso senso su tutte le reazioni considerate risulta in pratica che le costanti di ripartizione, a differenza delle costanti cinetiche, sono poco influenzate dalle variazioni di temperatura e ciò rappresenta un notevole vantaggio pratico.

Le reazioni successive di clorurazione del metano stanno a dimostrare che in alcuni casi il coefficiente di temperatura delle costanti di velocità è praticamente identico per tutte le singole reazioni della serie. Infatti in tale caso abbiamo calcolato valori praticamente identici delle costanti di ripartizione applicando le nostre equazioni ai valori sperimentali di operatori diversi, i quali, a causa della forte esotermicità delle reazioni, non possono certo aver lavorato nelle identiche condizioni di temperatura.

Malgrado questa scarsa sensibilità delle costanti di ripartizione alla temperatura risulta in pratica che la loro costanza si verifica in molti casi soltanto in prima approssimazione. Indichiamo qui di seguito qualche esempio di questo fenomeno. Nella figura 1 sono indicate variamente le concentrazioni sperimentali dei diversi derivati clorurati del metano formati nella serie di reazioni successive:



in funzione del rapporto fra le moli di cloro reagito e le moli di metano

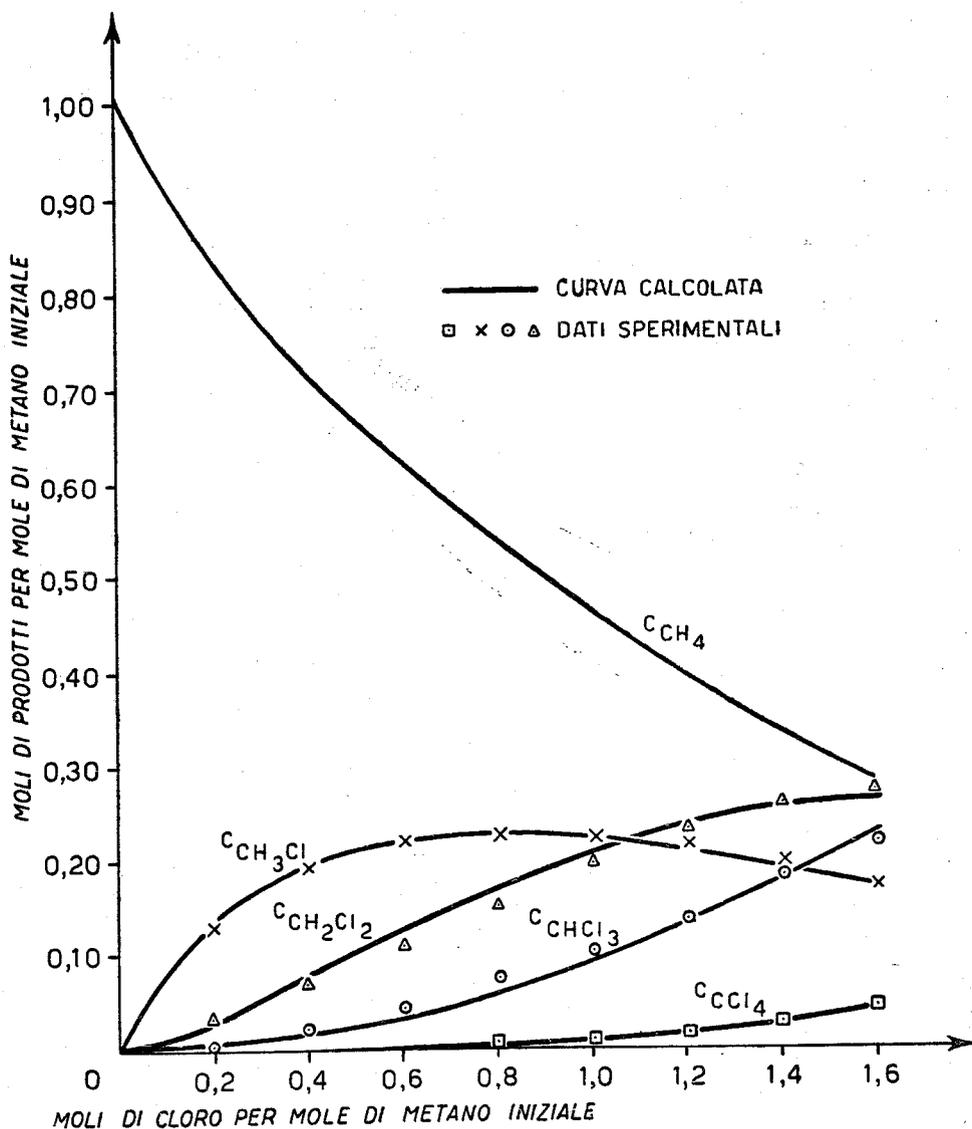


FIG. 1 — Distribuzione dei prodotti calcolata e sperimentale nella reazione di clorurazione termica del metano.

inizialmente presenti. I dati sperimentali sono ricavati dai lavori concordanti di diversi sperimentatori ⁽⁶⁾. Le curve corrispondono invece ai va-

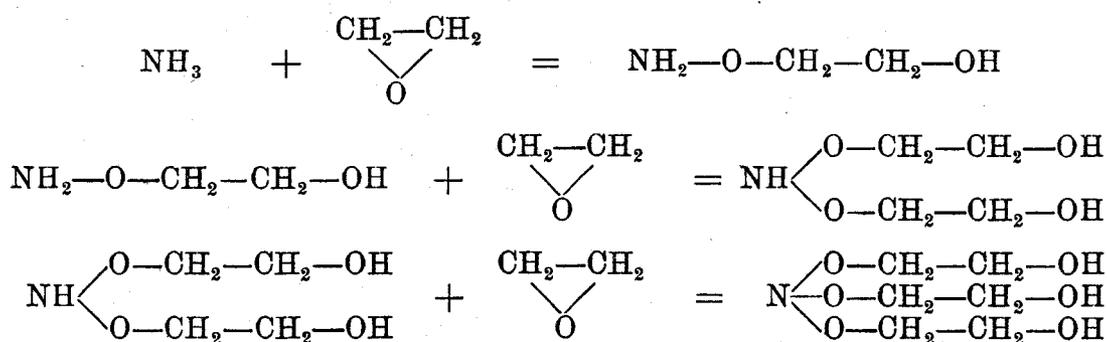
⁽⁶⁾ E. T. MCBEE, H. B. HASS, C. M. NEHER e H. STRICKLAND, *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 296 (1942); W. HIRSCHKIND, *ibidem*, **41**, 2749 (1949); M. J. G. WILSON e A. H. HOWLAND, *Fuel*, **28**, 127 (1949).

lori calcolati applicando le equazioni di ripartizione ed i seguenti valori delle costanti:

$$\begin{aligned} k_1 &= 1 \\ k_2 &= 2,3 \\ k_3 &= 1,4 \\ k_4 &= 0,45 \end{aligned}$$

Si può notare come l'accordo fra i dati sperimentali ed i valori calcolati risulti abbastanza soddisfacente.

Abbiamo poi considerato le reazioni fra ossido di etilene (o di propilene) e ammoniaca:



Nella figura 2 sono indicate le concentrazioni sperimentali per la serie di reazioni dell'ossido d'etilene con ammoniaca secondo i dati di Ferrero, Berbè e Flamme (7) e quelle calcolate con le nostre equazioni adottando per le costanti di ripartizione i seguenti valori:

$$\begin{aligned} k_1 &= 1 \\ k_2 &= 4,5 \\ k_3 &= 3,1 \end{aligned}$$

Tali curve esprimono le concentrazioni dei prodotti in funzione del rapporto tra le moli di ossido di etilene reagito e le moli di ammoniaca presente all'inizio. Anche in questo caso, come in quello della clorurazione del metano, l'accordo tra i dati sperimentali e quelli calcolati appare soddisfacente. Meno convincente è invece l'accordo nel caso della reazione tra ossido di propilene e ammoniaca.

Si deve tener presente che i migliori risultati ottenuti nel caso della clorurazione del metano possono essere attribuiti al fatto che per le reazioni gassose a basse pressioni e ad alte temperature l'attività delle diverse specie molecolari risulta praticamente proporzionale alla pressione parziale, mentre per le soluzioni acquose di ammoniaca e delle alcanolamine non si può a priori ammettere, se non in prima approssimazione,

(7) P. FERRERO, F. BERBÈ e L. R. FLAMME, Bull. Soc. Chim. Belges, 56, 349 (1947).

che l'attività è proporzionale alla concentrazione. Nell'applicazione delle equazioni di ripartizione, a differenza delle equazioni cinetiche, la variazione di concentrazione conseguente alla variazione di volume durante la reazione non dovrebbe avere influenza sui risultati.

Anomalie nella costanza delle costanti di ripartizione. — Nonostante la scarsità dei valori sperimentali ed il dubbio che può sussistere sull'accuratezza di alcuni di essi, a causa delle difficoltà analitiche e di fra-

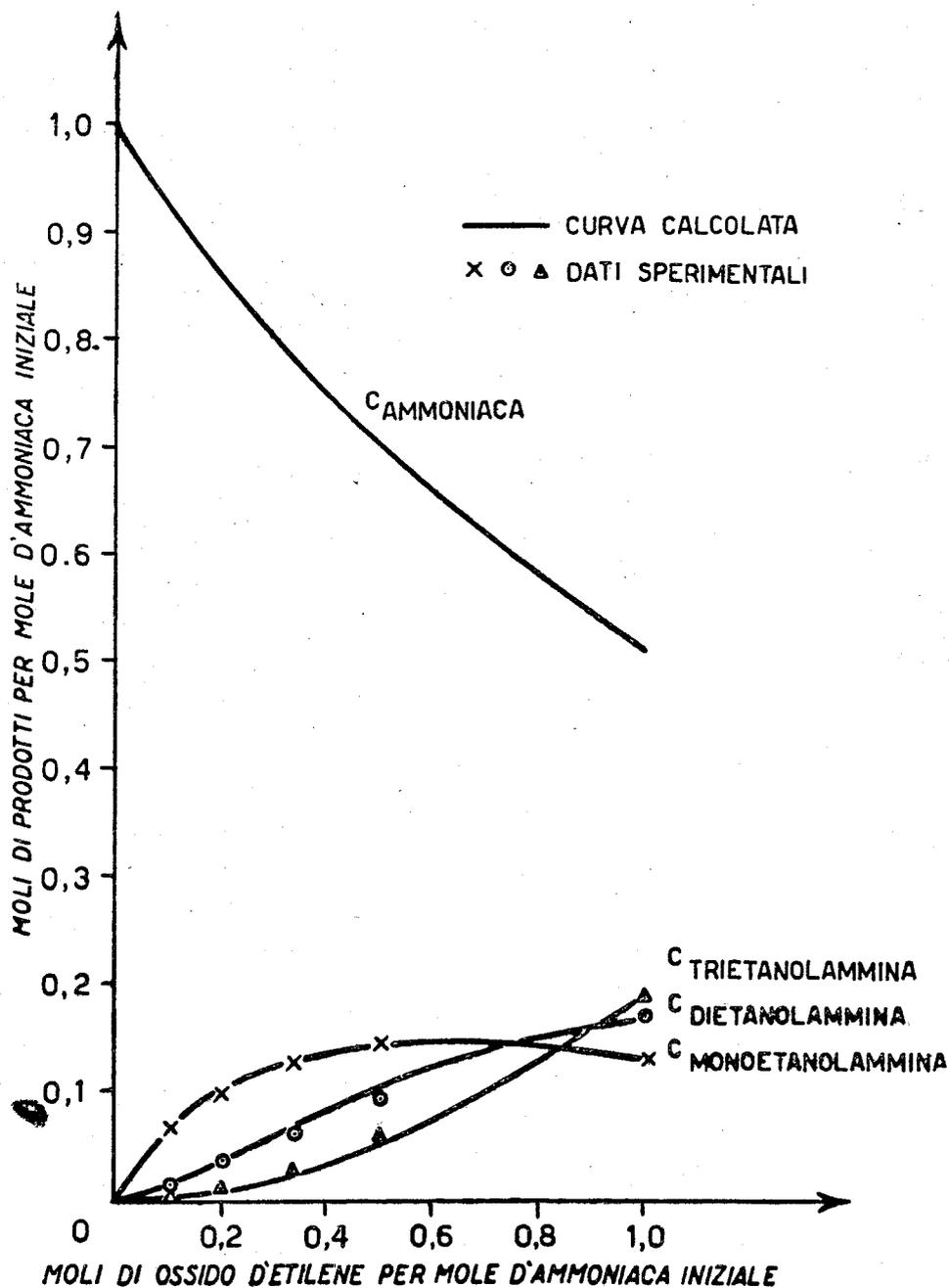


FIG. 2 — Distribuzione finale dei prodotti in funzione del rapporto ossido etilene / ammoniaca nella reazione di sintesi delle etanolammine secondo

un processo discontinuo a 15° C.

zionamento che spesso s'incontrano in questi studi, noi abbiamo osservato, nelle prove di verifica della validità delle nostre equazioni di ripartizione per diversi tipi di reazioni, delle anomalie sistematiche che non possono esser ritenute casuali. Queste anomalie si possono rilevare confrontando le costanti di ripartizione che risultano dalla risoluzione delle equazioni (VII), (VIII),, (IX) nelle quali s'introducono i valori sperimentali delle concentrazioni per valori crescenti del rapporto B/A. Il principale scostamento dal comportamento teorico consiste nella diminuzione dei valori delle costanti di ripartizione con l'aumentare della quantità di sostanza iniziale reagita. Nelle seguenti tabelle sono indicati i valori delle costanti di ripartizione in funzione del rapporto $\frac{B \text{ reagit}}{A}$ per le diverse serie di reazioni considerate.

TABELLA I.

VALORI DELLE COSTANTI DI RIPARTIZIONE k_2 , k_3 e k_4
in funzione del rapporto Cl_2/CH_4 per la reazione di clorurazione
termica del metano

Rapporto Cl_2/CH_4	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6
k_2	2,95	2,75	2,28	2,30	2,30	2,23	2,23	2,33
k_3	2,0	2,05	2,05	1,90	1,60	1,45	1,35	1,40
k_4	—	—	—	0,42	0,42	0,45	0,44	0,46

TABELLA II.

VALORI DELLE COSTANTI k_2 e k_3
in funzione del rapporto ossido d'etilene/ammoniaca per la sintesi
di etanolammine secondo un processo discontinuo a 15° C

Rapporto $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}/\text{NH}_3$	0,1	0,2	0,333	0,5	1
k_2	5,05	5,45	4,8	4,4	4,55
k_3	4,60	4,40	4,10	4,10	3,05

TABELLA III.

VALORI DELLE COSTANTI k_2 e k_3
in funzione del rapporto ossido di propilene/ammoniaca nella sintesi
di isopropanolammine secondo un processo discontinuo a 15° C

Rapporto $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}/\text{NH}_3$	0,066	0,1	0,2	0,333	0,5	1
k_2	5,85	5,85	5,45	5	4,4	2,85
k_3	4,15	3	2,50	2,15	1,7	1,6

Una più accurata determinazione dei valori istantanei delle costanti di ripartizione può esser fatta considerando le tangenti alle curve sperimentali che esprimono in funzione del rapporto $\frac{B \text{ reagito}}{A}$ le quantità formate (quelle presenti più quelle decomposte) delle singole specie molecolari ed ammettendo che le costanti di ripartizione siano proporzionali alle concentrazioni istantanee delle specie considerate e ai coefficienti angolari delle tangenti nei vari punti. L'influenza della concentrazione di B può al solito essere trascurata poichè si considerano non le costanti di velocità di reazione, ma le costanti di ripartizione che sono loro rapporti. Nel caso della clorurazione termica del metano si sono ad esempio calcolati per tale via i seguenti valori del rapporto $k_3:k_2$ sempre in funzione del rapporto Cl_2/CH_4 :

TABELLA IV.

VALORI DEL RAPPORTO k_3/k_2
in funzione del rapporto Cl_2/CH_4 nella clorurazione
termica del metano

Cl_2/CH_4	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4
k_3/k_2	0,87	0,83	0,775	0,64	0,52	0,50	0,54

Come si osserva da tali tabelle la diminuzione del valore delle costanti di ripartizione è un fenomeno troppo frequente perchè lo si possa considerare puramente casuale o dovuto soltanto ad inesattezza dei valori sperimentali; abbiamo perciò pensato ad una possibile spiegazione.

Già nel caso della reazione fra metanolo ed ossido d'etilene ⁽⁸⁾ si era notato che la velocità di reazione di una specie molecolare risultava maggiore quando il composto si presentava come prodotto intermedio che quando doveva essere considerato come prodotto iniziale di una serie di reazioni. Si era osservato infatti che la costante di velocità della reazione dell'etere metilico del monoglicol con l'ossido di etilene era 4,5 volte maggiore nella reazione considerata entro la serie di reazioni fra metanolo ed ossido dell'etilene che nel caso in cui tale etere era assunto come componente iniziale. Lo stesso fatto si verificava ed in grado ancora maggiore nella reazione fra l'etere metilico del diglicol e l'ossido di etilene. Questo comportamento degli eteri del mono- e del diglicol era stato attribuito al fatto che i due prodotti appena formati come intermedi di una catena di reazioni successive presentavano, trovandosi allo « stato nascente », una reattività maggiore di quella delle molecole preformate.

⁽⁸⁾ G. NATTA e M. SIMONETTA, Rend. Ist. Lombardo Sci. lettere, 78, 336 (1945).

Per questa ragione noi preferiamo indicare la successione delle reazioni del tipo (1) come serie e non come catena di reazioni successive, poichè nell'ordinaria terminologia cinetica si è ormai diffuso un particolare significato per il concetto di reazione a catena che non implica necessariamente la formazione di molecole lunghe e complesse, ma che ammette un'attivazione delle molecole reagenti o direttamente a spese del calore di reazione od attraverso un ciclo automaticamente ripetentesi di reazioni che porta alla nuova formazione di quella specie di molecola attivata che scompare per effetto della reazione stessa. La serie di reazioni successive (1), ed in particolare la reazione tra metanolo ed ossido d'etilene, della quale si è già detto, possono seguire meccanismi cinetici che più o meno si avvicinano a quello delle reazioni a catena.

Nel caso particolare della serie di reazioni del tipo (1) in cui $A=B$, ossia nelle reazioni di polimerizzazione, soprattutto quando si opera a bassa temperatura, si entra decisamente nel campo delle reazioni a catena ed in questo caso le equazioni di ripartizione non possono più essere applicate. Si dovrebbe dedurre da tutte queste osservazioni che le molecole che sono più difficilmente attivabili sono anche in molti casi quelle che risultano più difficilmente disattivabili e sono perciò quelle che più facilmente seguono meccanismi di reazioni successive a catena. A bassi calori di attivazione delle molecole intermedie della serie (e non necessariamente di quelle delle specie reagenti iniziali) deve quindi corrispondere una validità delle leggi di ripartizione. Nei casi da noi considerati, nei quali il calore di attivazione si aggira sulle 15.000-20.000 calorie, si osservano già scostamenti dalla rigorosa applicabilità delle leggi di ripartizione. Le equazioni ricavate dovrebbero risultare difficilmente applicabili quando i calori di attivazione sono molto alti, poichè in tali casi il meccanismo di prosecuzione della serie di reazioni successive assume il tipo delle reazioni a catena. Ogni molecola intermedia può reagire solo in quanto risulti attivata dall'energia svolta nella precedente reazione che porta alla sua formazione e può non reagire se per una ragione qualsiasi si disattiva, poichè una sua riattivazione termica risulta estremamente improbabile.

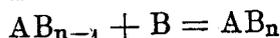
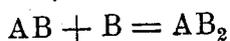
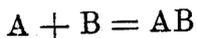
Soltanto a temperatura elevata anche le reazioni di polimerizzazione dovrebbero seguire le equazioni di ripartizione da noi indicate per le serie di reazioni successive. Ciò è però difficilmente controllabile per via sperimentale perchè molte reazioni di polimerizzazione, che ad alta temperatura portano alla formazione di bassi polimeri, risultano in tali condizioni reversibili cosicchè non sono più applicabili le espressioni da noi trovate per reazioni irreversibili.

Concludendo le leggi di ripartizione, che presuppongono la effettiva costanza delle costanti di ripartizione, sono praticamente applicabili per

la previsione finale della composizione dei prodotti della reazione solo nei casi in cui la disattivazione delle molecole, attivate all'istante della loro formazione, avviene prima che esse successivamente reagiscano. Questa condizione sembra verificarsi con sufficiente approssimazione, in tutti quei casi in cui il calore di attivazione risulta non troppo elevato.

RIASSUNTO.

Per una serie di reazioni chimiche successive del tipo:



vengono espresse le proporzioni relative dei prodotti di reazione in funzione del prodotto inalterato A e di alcune grandezze chiamate costanti di ripartizione, definite come rapporti tra le costanti di velocità di reazione delle reazioni da 2 a n e quella della prima reazione della catena.

Sono state ricavate, per integrazione di equazioni differenziali, delle espressioni generali che consentono di ricavare la concentrazione di un prodotto intermedio qualsiasi per qualunque valore di n.

Le costanti di ripartizione appaiono, a differenza delle costanti di velocità di reazione, poco dipendenti dalla temperatura. La loro costanza è in pratica assai buona qualora si considerino delle reazioni con bassissimi calori di attivazione o condotte a temperature elevate.

Per reazioni con calori di attivazione dell'ordine di 15.000 cal. circa si osserva uno spostamento delle curve teoriche da quelle sperimentali che appare massimo ove massima è la velocità di formazione del composto intermedio considerato.

Tale scostamento viene attribuito alla maggiore reattività delle molecole nell'istante della loro formazione.

Per reazioni ad altissimo calore di attivazione (ad es. nelle reazioni di polimerizzazione nelle quali $A=B$) tale effetto risulta predominante, e le equazioni trovate, che presuppongono la costanza delle costanti di ripartizione, non sono applicabili.

Milano. — Istituto di Chimica industriale del Politecnico.