

$$- \frac{Bi \operatorname{sh} \sqrt{3Bi} p \rho (\sqrt{3Bi} p \operatorname{ch} \sqrt{3Bi} p - \operatorname{sh} \sqrt{3Bi} p)}{\rho [\sqrt{3Bi} p \operatorname{ch} \sqrt{3Bi} p + (Bi - 1) \operatorname{sh} \sqrt{3Bi} p]^2} \xi + \dots \} \quad (27)$$

Переходя к оригиналу по известным формулам операционного исчисления, получим:

$$\theta_r = \theta_{\text{шн}} - (\theta_{\text{шн}} - \theta_{\text{гн}}) \left[1 - 2Bi \sum_n \frac{\exp\left[-\beta_n^2 \frac{\tau}{3Bi}\right]}{\beta_n^2 - Bi(1 - Bi)} \xi + \dots \right], \quad (28)$$

$$\begin{aligned} \theta_{\text{ш}} = \theta_{\text{шн}} - (\theta_{\text{шн}} - \theta_{\text{гн}}) & \left\{ 1 - 2Bi \sum_n \frac{\exp\left[-\beta_n^2 \frac{\tau}{3Bi}\right]}{[\beta_n^2 - Bi(1 - Bi)]} \frac{\sin \beta_n \rho}{\rho \sin \beta_n} + \right. \\ & + 2Bi \sum_n \frac{\exp\left[-\beta_n^2 \frac{\tau}{3Bi}\right]}{[\beta_n^2 - Bi(1 - Bi)]} \frac{\sin \beta_n \rho}{\rho \sin \beta_n} \xi - 2Bi^2 \sum_n \frac{\exp\left[-\beta_n^2 \frac{\tau}{3Bi}\right]}{[\beta_n^2 - Bi(1 - Bi)]^2 \rho \sin \beta_n} \left[\left(\frac{2\beta_n^2}{\beta_n^2 - Bi(1 - Bi)} + \right. \right. \\ & \left. \left. + Bi + \frac{2\beta_n^2}{3Bi} \tau \right) \sin \beta_n \rho - \beta_n \rho \cos \beta_n \right] \xi + \dots \left. \right\}. \quad (29) \end{aligned}$$

Здесь

$$\frac{\operatorname{tg} \beta_n}{\beta_n} = \frac{1}{1 - Bi}; \quad (30)$$

при малых Bi

$$\frac{\operatorname{tg} \beta_n}{\beta_n} = 1 + \frac{1}{3} \beta_n^2 + \dots = 1 + Bi, \quad (31)$$

$$\beta_n^2 = 3Bi + O(Bi^2). \quad (32)$$

При $Bi \rightarrow 0$ выражения (28), (29) переходят в (18), (19).
В случае $Bi = 1$ уравнение (30) принимает вид

$$\cos \beta_n = 0. \quad (33)$$

Последующие члены рядов (28), (29) могут быть получены обычными методами операционного исчисления.

Центральный научно-исследовательский институт
черной металлургии

Поступило
7 VII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Anzelius, ZAMM, 6, № 4 (1926). ² Тен-Бош, Теплопередача, 1935.
³ T. Schuman, J. Franklin Inst., 208, № 3 (1929). ⁴ А.К. Шаха, Химстрой, № 5 (1952).
⁵ А. М. Эфрос, А. М. Данилевский, Операционное исчисление и контурные интегралы, 1937.

ХИМИЯ

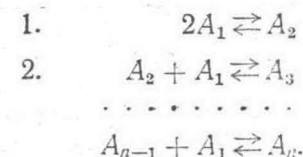
М. Г. ГОНИКБЕРГ

К ТЕОРИИ СТУПЕНЧАТОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 8 VII 1952)

Известно, что приложение высокого давления благоприятствует протеканию химических реакций, сопровождающихся уменьшением объема. Это обусловлено как смещением равновесия давлением в сторону осуществления таких реакций, так и их ускорением. При одновременном протекании нескольких реакций наибольшее смещение равновесия претерпевает та реакция, у которой величина сжатия наибольшая. Это общее положение позволяет правильно интерпретировать вызываемое давлением изменение состава продуктов при сложных процессах (см., например, (1)).

В настоящей работе рассматривается влияние давления на равновесие и скорость ступенчатой полимеризации. Ступенчатой полимеризацией мы называем процесс полимеризации, протекающий через последовательное присоединение молекулы мономера к молекулам димера, тримера и т. д. по схеме:



Каждая ступень такой реакции сопровождается приблизительно одинаковым изменением объема Δv (на моль продукта реакции) (2).

Напишем константы равновесия реакций 1 и 2:

$$K_1 = \frac{[A_2]}{[A_1]^2}, \quad (1)$$

$$K_2 = \frac{[A_3]}{[A_1][A_2]}, \quad (2)$$

где $[A_1]$, $[A_2]$ и $[A_3]$ — равновесные мольные доли A_1 , A_2 и A_3 . Деля (1) на (2), получаем:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[A_2]^2}{[A_1][A_3]} = \left(\frac{[A_2]}{[A_1]} \right)^2 \frac{[A_3]}{[A_1]}. \quad (3)$$

Напомним зависимость константы равновесия от давления:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p} \right)_T = - \frac{\Delta v}{RT}. \quad (4)$$

означает, что K_1 и K_2 будут возрастать с увеличением давления таким образом, что их отношение останется постоянным:

$$\left(\frac{K_1}{K_2}\right)_T = r = \text{const.}$$

Теперь перепишем (3):

$$\left(\frac{[A_3]}{[A_2]}\right)^2 = \frac{1}{r} \frac{[A_3]}{[A_1]} \quad (5)$$

Уравнение (5) может быть использовано для установления величины r по экспериментальным данным о равновесных концентрациях мономера, димера и тримера (см. ниже).

Заменяя $[A_3]/[A_1]$ через $K_2[A_2]$ согласно (2), можно написать:

$$\frac{[A_3]^2}{[A_2]^3} = \frac{K_2^2}{K_1} \quad (6)$$

$$\frac{\partial}{\partial p} \left(\ln \frac{[A_3]^2}{[A_2]^3} \right)_T = -\frac{\Delta v}{RT} \quad (7)$$

Из уравнения (7) следует, что с увеличением давления содержание тримера при равновесии должно возрастать по сравнению с содержанием димера.

Для содержания продуктов со степенью полимеризации n и $n-1$ находим:

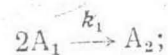
$$\frac{\partial}{\partial p} \left(\ln \frac{[A_n]}{[A_{n-1}]^{n/n-1}} \right)_T = -\frac{\Delta v}{(n-1)RT} \quad (8)$$

Из рассмотрения уравнения (8) следует, что повышение давления приводит к увеличению среднего молекулярного веса продуктов реакции при достижении равновесия.

По мере повышения давления величина Δv уменьшается; следовательно, возрастание молекулярного веса полимеров в условиях равновесия должно постепенно замедляться с ростом давления.

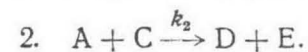
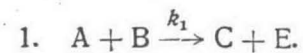
Наконец, следует упомянуть о том, что при давлениях порядка сотен и нескольких тысяч атмосфер сжимаемость полимеров уменьшается по мере увеличения их молекулярного веса. Это обстоятельство обуславливает некоторое уменьшение абсолютного значения Δv , так например, при высоком давлении изменение объема при образовании 1 моля тримера из 1 моля мономера и 1 моля димера становится меньше, чем при образовании 1 моля димера из 2 мол. мономера и т. д. Вследствие этого может оказаться, что равновесная концентрация n -мера будет расти с увеличением давления быстрее, чем содержание полимеров со степенью полимеризации больше и меньше. Иными словами, полимеры, полученные при ступенчатой полимеризации под давлением, могут быть более однородными по величине молекулярного веса, чем полученные в условиях низкого давления.

Сказанное выше относится к химическому равновесию ступенчатой полимеризации под давлением. Рассмотрим теперь вопрос о влиянии давления на скорость реакций:



здесь k_1 и k_2 — константы скорости реакции, причем принято, что равновесие в обеих реакциях практически полностью сдвинуто вправо.

Кинетика подобного рода параллельно протекающих последовательных бимолекулярных реакций подверглась в последнее время (3) анализу в общей форме, а именно для реакций типа:



Не останавливаясь здесь на выводе соответствующих уравнений, укажем, что отношение концентраций продуктов реакций 2 и 1 (D/C) возрастает с увеличением отношения k_2/k_1 и произведения $k_1 t$ (где t — время).

Напомним зависимость константы скорости реакции от давления:

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta v^\ddagger}{RT} \quad (9)$$

где Δv^\ddagger — изменение объема при образовании переходного состояния. Для реакций присоединения $\Delta v^\ddagger \approx \Delta v$ (см. (4, 5)). Следовательно, отношение k_2/k_1 в интересующем нас частном случае реакций ступенчатой полимеризации можно приближенно принять не зависящим от давления.

Возрастание давления приводит к увеличению k_1 . Таким образом, в условиях, когда рассматриваемая система далека от равновесия, увеличение давления, как и увеличение продолжительности процесса, приводят к постепенному росту среднего молекулярного веса полимера.

В заключение проиллюстрируем приложимостью выведенного нами уравнения (5) к экспериментальным данным Л. Ф. Верещагина и М. К. Матвеевой (6) о конденсации ацетона (A_1) в ди-ацетоновый (A_2) и триацетоновый (A_3) спирты при давлениях до 3000 атм. В табл. 1 приведены равновесные молярные доли $[A_1]$, $[A_2]$ и $[A_3]$ по данным работы (6) вычисленные по ним значения $r = k_1/k_2$.

Учитывая малую величину $[A_3]$ при $p = 1000$ атм., можно считать совпадение значений r , приводимых в табл. 1, достаточно удовлетворительным.

Таблица 1

Равновесие конденсации ацетона под давлением (20°, катализатор — гидроксид бария)

p , атм.	$[A_1] \cdot 10^3$	$[A_2] \cdot 10^3$	$[A_3] \cdot 10^3$	r
1000	86,0	12,8	1,2	1,6
2000	78,4	19,6	2,0	2,45
2500	75,4	22,0	2,6	2,5
3000	73,6	23,1	3,3	2,2

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
4 VII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 А. Б. Чернышев, В. С. Альтшулер, ДАН, 56, 495 (1947). 2 М. Г. Гоникберг, Л. Ф. Верещагин, ЖФХ, 26, 407 (1952). 3 А. А. Frost, W. C. Schweitzer, J. Am. Chem. Soc., 74, 1268 (1952). 4 М. Г. Гоникберг, Г. С. Повх, ЖФХ, 23, 1447 (1949). 5 М. Г. Гоникберг, Л. Ф. Верещагин, ЖФХ, 23, 1447 (1949). 6 Л. Ф. Верещагин, М. К. Матвеева, ЖФХ, 26, 680 (1952).