

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:

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

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.

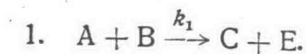
Наконец, следует упомянуть о том, что при давлениях порядка сотен и нескольких тысяч атмосфер сжимаемость полимеров уменьшается по мере увеличения их молекулярного веса. Это обстоятельство обуславливает некоторое уменьшение абсолютного значения Δv , так например, при высоком давлении изменение объема 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 — 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 $\Delta v^\ddagger$ — изменение объема при образовании переходного состояния. Для реакций присоединения $\Delta v^\ddagger \simeq \Delta v$ (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 приложимость 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 падение 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. A. 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).