

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:

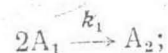
$$\frac{\partial}{\partial p} \left(\ln \frac{[A_n]}{[A_{n-1}]^{n/n-1}} \right)_T = - \frac{\Delta v}{(n-1)RT} \quad (8)$$

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.

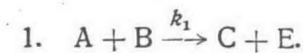
Наконец, следует упомянуть о том, что при давлениях порядка сотен и нескольких тысяч атмосфер сжимаемость полимеров уменьшается по мере увеличения их молекулярного веса. Это обстоятельство обуславливает некоторое уменьшение абсолютного значения Δv , так например, при высоком давлении изменение объема 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 $\Delta v^\ddagger$ — 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 совпадение значений r , приводимых в табл. 1, достаточно удовлетворительным.

Поступило
4 VII 1952

Институт органической химии
Академии наук СССР

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. A. A. Frost, W. C. Schweitzer, J. Am. Chem. Soc., 74, 1268 (1952). 4. М. Г. Гоникберг, Г. С. Поваж, 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).

Таблица 1

Равновесие конденсации ацетона под давлением (20°, катализатор — гидроокись 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