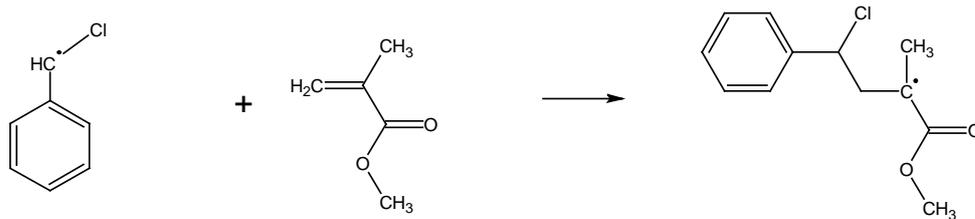
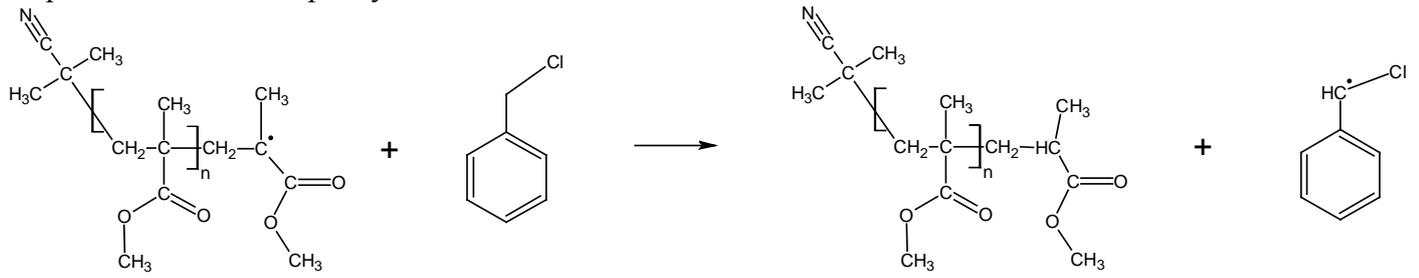
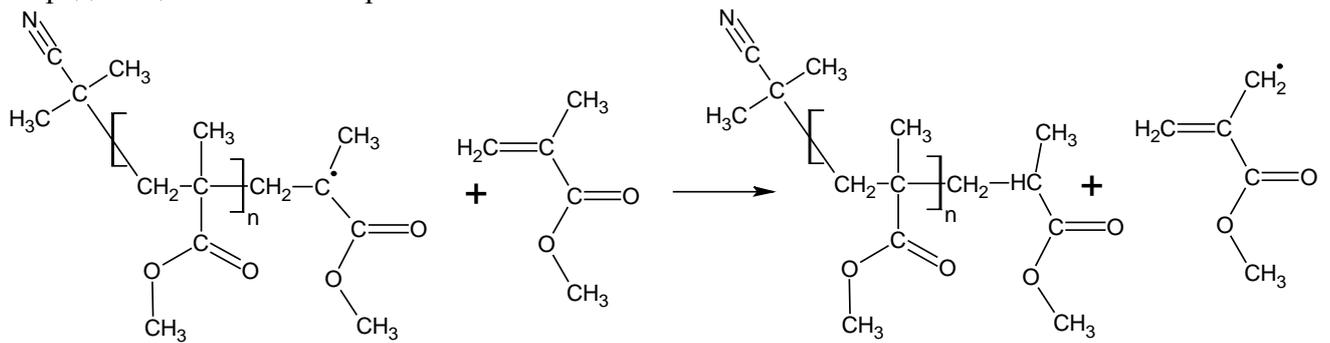


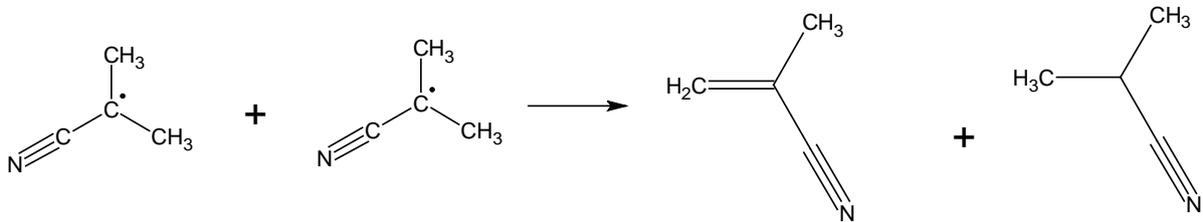
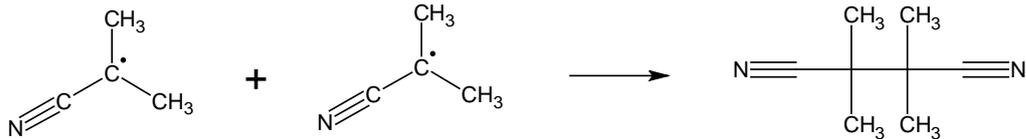
Передача цепи на хлортолуол:



Передача цепи на мономер:



2.



3. a) $\frac{d[P^*]}{dt} = 2 \cdot k_{in} \cdot f_{in} \cdot [In]$

б) $\frac{d[M]}{dt} = -k_p \cdot [P^*] \cdot [M] - k_{tr,M} [P^*][M]$

в) $\frac{d[P^*]}{dt} = 2 \cdot k_{in} \cdot f_{in} \cdot [In] - 2k_t \cdot [P^*]^2$

4.

$$\frac{d[P^*]}{dt} = 2 \cdot k_{in} \cdot f_{in} \cdot [In] - 2k_t \cdot [P^*]^2 = 0$$

$$[P^*] = \left(\frac{k_{in} \cdot f_{in} \cdot [In]}{k_t} \right)^{1/2}$$

5.

$$-\frac{d[M]}{dt} = R_p = k_p \cdot [P^*] \cdot [M] = k_p \cdot \left(\frac{k_{in} \cdot f_{in} \cdot [In]}{k_t} \right)^{1/2} \cdot [M]$$

Порядок реакции по мономеру 1, по инициатору 1/2.

6.

Среднечисловая степень полимеризации равна отношению количества запolyмеризовавшихся мономерных звеньев к числу полимерных цепей. Последняя величина равна половине неактивных (не способных к продолжению полимеризации) концевых групп полимерной цепи.

$$P_n = \frac{\Delta n(M)}{1/2 \Delta n(tails)}$$

Разные стадии процесса либо увеличивают число неактивных концевых групп, либо не изменяют его, а именно:

Иницирование + 1 неактивная концевая группа на каждый первичный радикал,

Рост + 0,

Передача цепи + 2,

Обрыв диспропорционированием + 1,

Обрыв рекомбинацией + 0.

Поэтому $P_n = \frac{R_p \cdot dt}{\frac{1}{2}(R_i + R_{t,d} + 2R_{tr}) \cdot dt} = \frac{R_p}{\frac{1}{2}(R_i + R_{t,d} + 2R_{tr})}$, где R_p – скорость роста, R_i –

скорость иницирования, $R_{t,d}$ – скорость обрыва диспропорционированием, R_{tr} – скорость передачи.

$$R_i = 2f_{in} \cdot k_{in} \cdot [In] = 2 \cdot (k_{t,d} + k_{t,c}) \cdot [P]^2$$

$$R_{t,d} = 2k_{t,d} \cdot [P]^2$$

$R_{tr} = k_{tr}^M [P][M] + k_{tr}^A [P][A]$ (k_{tr}^M и k_{tr}^A – константы скорости передачи на мономер и хлортолуол, соответственно.)

$$R_p = k_p \cdot [M][P]$$

По определению константы передачи, $k_{tr}^M = C_M \cdot k_p$ and $k_{tr}^A = C_A \cdot k_p$.

Подставляя выражения для соответствующих скоростей, используя выражения для констант передачи на мономер и вещество А, и преобразуя, получим:

$$1/P_n = \frac{(2k_{t,d} + k_{t,c}) \left(\frac{k_{in} \cdot f_{in} [In]}{k_{t,d} + k_{t,c}} \right)^{1/2}}{k_p [M]} + C_M + C_A \frac{[A]}{[M]}$$

Концентрация мономера составляет $[M] = 9.4\text{г} / 100.1\text{г/моль} / (10\text{г}/0.91\text{г/мл}) = 8.55$ моль/л

Концентрация инициатора составляет $[In] = 0.1\text{г} / 164.2\text{г/моль} / (10\text{г}/0.91\text{г/мл}) = 0.055$ моль/л

Концентрация передатчика составляет $[A] = 0.5\text{г} / 98.96\text{г/моль} / (10\text{г}/0.91\text{г/мл}) = 0.46$ моль/л

Все остальные числа берем прямо из условия.

Подставив численные значения во второе и третье слагаемое, получаем:

$$1/P_n = \frac{(2k_{t,d} + k_{t,c}) \left(\frac{k_{in} \cdot f_{in} [In]}{k_{t,d} + k_{t,c}} \right)^{1/2}}{k_p [M]} + 1.0 \cdot 10^{-5} + 2.26 \cdot 10^{-5}$$

Так как обрыв цепи диспропорционированием и рекомбинацией описываются идентичными кинетическими уравнениями с различными константами, то суммарная константа скорости обрыва, приведенная в условии, является суммой констант скоростей протекающих параллельно реакций обрыва диспропорционированием и рекомбинацией: $k_t = k_{t,d} + k_{t,c}$. Тогда

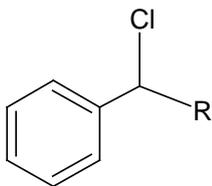
$$1/P_n = \frac{(k_{t,d} + k_t) \left(\frac{k_{in} \cdot f_{in} [In]}{k_t} \right)^{1/2}}{k_p [M]} + 1.0 \cdot 10^{-5} + 2.26 \cdot 10^{-5} = (k_{t,d} + 2.6 \cdot 10^7) \cdot 2.245 \cdot 10^{-11} + 1.0 \cdot 10^{-5} + 2.26 \cdot 10^{-5}$$

По условию $P_n=1250$, т.е. $0.0008 = (k_{t,d} + 2.6 \cdot 10^7) \cdot 2.245 \cdot 10^{-11} + 1.0 \cdot 10^{-5} + 2.26 \cdot 10^{-5}$, и окончательно **$k_{t,d}=8.2 \cdot 10^6$ л/моль/сек.**

Вклад первого слагаемого в $1/P_n$ максимален, а второго и третьего сравним, причем второго несколько меньше. Таким образом, влияние процессов на степень полимеризации убывает в ряду **обрыв цепи >> передача на хлортолуол > передача на мономер**

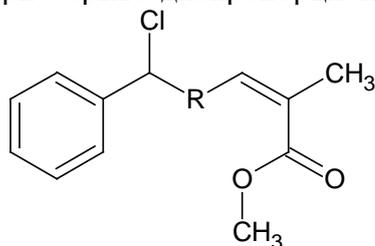
7.

Сигнал **a**, очевидно, соответствует протонам ароматического кольца. Значит, по крайней мере, на одном конце искомого полимера находится бензольное кольцо, появившееся там в результате передачи цепи на хлортолуол. Таким образом, один или оба конца полимера имеют структуру



. Один из сигналов **b** или **c** соответствует тогда протону хлорметиленовой группы (на это указывают химсдвиг сигнала и отношение его интенсивности к ароматическому 1:5).

Если предположить, что оба конца полимерной цепи построены таким образом, то брутто-формулу полимера можно записать так: $(C_7H_6Cl)-(C_5H_8O_2)_n-(C_7H_6Cl)$. Из соотношения интенсивностей сигналов **a** + (**b** или **c**) и сигналов (**c** или **b**) + **d** + **e** + **f** + **g** (сигнал ТМС не суммируется) 6:111 получается, что сигнал от $(C_5H_8O_2)_n$ эквивалентен $111 \cdot 12/6 = 222$ протонам. Степень полимеризации в таком случае равна $222/8 = 27.75$. Степень полимеризации индивидуального соединения по определению есть целое число, а отклонение в 0.25 заметно превосходит возможную ошибку округления. Значит, хлортолуольный фрагмент содержится только на одном конце молекулы. Кроме того, протон в достаточно слабом поле (сигнал **b** или **c**) в молекуле содержится только один – это следует из соотношения интегралов **a:b:c**. Перебирая возможные процессы обрыва цепи, необходимо заключить, что структура с одним слабополюсным протоном на конце цепи может образоваться только при обрыве диспропорционированием. Тогда полимерная цепь имеет



следующее строение:

, а брутто-формула полимера запишется в виде $(C_7H_6Cl)-(C_5H_8O_2)_n-(C_5H_7O_2)$ или $(C_7H_6Cl)-(C_{5n+5}H_{8n+7}O_{2n+2})$. Из соотношения интенсивностей сигналов **a** + (**b** или **c**) и сигналов (**c** или **b**) + **d** + **e** + **f** + **g** = 6:111 можно получить, что сигнал от $(C_{5n+5}H_{8n+7}O_{2n+2})$ эквивалентен $111 \cdot 6/6 = 111$ протонам, а значит, $8n+7=111$ или $n=13$. Таким образом, структуру полимера можно изобразить как

