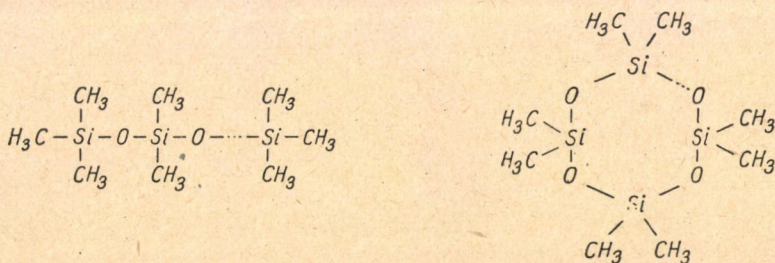


LINEÁRIS METILSZILIKON-OLAJOK ÁTRENDEZŐDÉSÉNEK MATEMATIKAI TÁRGYALÁSA, I.

PRÉKOPA ANDRÁS és TÖRÖK FERENC¹⁾

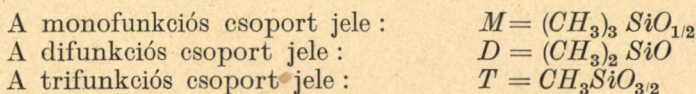
Bevezetés

Mono- és difunkciós egységekből álló metilszilikon olajokban a következő felépítésű molekulák találhatóak:



1. ábra

Ezeket kívül az olajokban trifunkciós, ritkábban tetrafunkciós csoportok is lehetnek, melyek elágazásokat okoznak. Az irodalomban szokásos a következő jelölés:



E jelölés alapján a fenti mono- és difunkciós csoportokból álló olajokban található molekulák képlete: M_2D_x illetve D_y .

Megfigyelték, hogy abban az esetben, ha olyan olajokat, melyek a különböző funkcionalitású egységeket azonos arányban tartalmazzák, bizonyos katalizátorokkal rázogtatunk, akkor, ha elegendő idő elteltével a katalizátort az olajból eltávolítjuk, az olajok fizikai és kémiai tulajdonságai megegyeznek, függetlenül attól, hogy az azonos arányban tartalmazott különböző funkció-

¹⁾ Az Eötvös Loránd Tudományegyetem Általános és Szervetlen Kémiai Intézete.

nalitású egységek a kiindulási elegyben egymáshoz hogyan kapcsolódtak. Az olajok tulajdonságait, illetve a különféle eljárással készült olajoknál a mólsúlyelosztást a különböző funkcionális egységek aránya határozza meg.

A dolgozat két részből áll. Egyrészt az egyensúlyi állapotot tárgyalja valószínűségszámítási úton, másrészt az M_2D_x típusú molekulák számának időbeli változását nem valószínűségszámítási úton.

Az egyensúlyi eloszlás kiszámítása és az eloszlás időbeli változásának meghatározása azért fontos feladat, mert az utóbbi évtizedben egyre nagyobb területen ipari alkalmazást nyerő szilikon-olajokat a fent ismertetett módon állítják elő. Az egyensúlyi eloszlást különböző esetekben már kiszámították és a nyert formulákat kísérletileg igazolták. Az egyensúlyi eloszlással kapcsolatban feladatunknak tekintettük, hogy szabatosan valószínűségszámítási úton megvizsgáljuk, hogy az irodalomban ismertetett formulák mennyire megbízhatók.

Az eloszlás időbeli változását eddig csak experimentálisan, viszkozitásméréssel vizsgálták. Az M_2D_x -ek, illetve D_y -ok számának időbeli változását nem számították még ki, pedig ennek is nagy gyakorlati jelentősége van. Ugyanis elképzelhető, hogy a gyakorlatban előállítandó valamely M_2D_x nem feltétlenül a végső egyensúlyban van a legnagyobb mennyiségben, hanem valamikor az egyensúly elérése előtt. Ezenkívül az eloszlás időbeli változásának ismeretében megállapíthatjuk, hogy meddig kell a műveletet folytatni ahhoz, hogy a gyakorlatban szükséges közelítéssel elérjük a végső egyensúlyt. Bizonyos körülmények között ciklikus, tehát D_y típusú molekulák nem szerepelnek. Ebben a dolgozatban csak ezzel az esettel foglalkozunk. A folyamat időbeli lefolyására vonatkozólag a (17) differenciálegyenletet állítottuk fel. Itt a megoldást és a kísérleti eredményekkel való összehasonlítást arra az esetre közöljük, amikor a mono- és difunkciós egységek aránya 2 : 1, és a $t = 0$ időpontban csak M_2D_1 típusú molekulák vannak. Az általános megoldást, valamint a ciklikus molekulák jelenlétére vonatkozó tárgyalást későbbi dolgozatainkban fogjuk közölni.

1. §. Az egyensúlyi állapot valószínűségszámítási tárgyalása

Ebben a §-ban csak a végállapotra vonatkozó számításokkal foglalkozunk. Ezeket a következő feltevés alapján végezzük el:

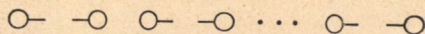
A mono- és difunkciós egységek összes különböző elrendeződései egyformán valószínűek. A Maxwell—Boltzmann-féle statisztikát követve, két elrendeződést különbözőnek tekintünk akkor, ha legalább egy egység más pozíciót foglal el az egyikben, mint a másikban.

Jelölje ξ_k a k difunkciós egységet tartalmazó molekulák számát, N_k ennek várható értékét, D_k pedig a szórását. A két utóbbi mennyiség kiszámításával fogunk foglalkozni.

A várható érték kiszámítása. Osszuk be kettes csoportokba a $2R$ számú monofunkciós egységet. Ez nyilván

$$B_{2R} = \frac{1}{R!} \binom{2R}{2} \binom{2R-2}{2} \dots \binom{2}{2} = (2R-1)(2R-3) \dots 1$$

módon lehetséges. Helyezzük el képzeletben ezeket a párokat valamilyen sorrendben egymás mellé a következőképpen:



2. ábra

Az így kapott cellákban kell elhelyeznünk a rendelkezésünkre álló N számú difunkciós egységet. Jelölje $P(a_0, a_1, \dots, a_N)$ annak a valószínűségét, hogy az így keletkezett, D -egységet nem tartalmazó molekulák száma a_0 , az 1 D -egységet tartalmazó molekulák száma a_1, \dots , az N D -egységet tartalmazó molekulák száma pedig a_N . Számítsuk ki ezt a valószínűséget. Helyezzük el egymás mellé valamilyen sorrendben a difunkciós egységeket, és képzeljük el, hogy ez a sor úgy van szakaszokra beosztva, hogy a k D -egységet tartalmazó szakaszok száma a_k ($k = 0, 1, \dots, N$). A kérdés csak az, hogy hány ilyen szakaszokra való beosztás létezik. Ha az egyes szakaszokban levő egységektől eltekintünk, akkor egy ilyen beosztásból valamennyi többi megkapható, ha az egyes szakaszok összes lehetséges különböző permutációit vesszük. Az ilyen beosztások száma tehát

$$\frac{R!}{a_0! a_1! \dots a_N!}$$

Figyelembe véve még, hogy ha egy difunkciós egységet fordított helyzetben helyezünk el, feltevésünk szerint új elrendeződést kapunk, a kedvező esetek száma:

$$B_{2R} N! 2^N \frac{R!}{a_0! a_1! \dots a_N!}$$

A lehetséges esetek száma nyilván

$$B_{2R} N! 2^N \sum_{\substack{a_0 + a_1 + \dots + a_N = R \\ a_1 + 2a_2 + \dots + Na_N = N}} \frac{R!}{a_0! a_1! \dots a_N!}$$

A keresett valószínűséget tehát a következő formula adja meg:

$$(1) \quad P(a_0, a_1, \dots, a_N) = \frac{\frac{R!}{a_0! a_1! \dots a_N!}}{\sum_{\substack{a_0 + a_1 + \dots + a_N = R \\ a_1 + 2a_2 + \dots + Na_N = N}} \frac{R!}{a_0! a_1! \dots a_N!}}$$

Jelölje A_{RN} az (1) kifejezés nevezőjében álló összeget. A_{RN} azt a számot adja meg, ahányszor egy N egységet számláló sor R számú szakaszra beosztható, úgy, hogy az egyes szakaszok 0-tól N -ig tetszőleges sok egységet tartalmazhatnak. Ez megtehető úgy, hogy $R-1$ függőleges egyenest az N számú egység elé, után, illetve közé az összes lehetséges módon elhelyezünk, és az első, illetve az utolsó függőlegeseken kívül, valamint a szomszédos függőlege-

sek között elhelyezkedő egységeket egy szakaszba soroljuk. Így az N egységet annyi különböző módon oszthatjuk be R számú szakaszba, amennyi különböző permutációja van az N difunkciós egységből és $R - 1$ függőleges egyenesből álló $R + N - 1$ elemnek. Azt kapjuk tehát, hogy

$$(2) \quad A_{RN} = \binom{R + N - 1}{R - 1}.$$

(1) felhasználásával az N_k várható értékre a következő kifejezést kapjuk :

$$(3) \quad N_k = \frac{1}{A_{RN}} \sum_{\substack{a_0 + a_1 + \dots + a_N = R \\ a_0 + 2a_1 + \dots + Na_N = N}} a_k \frac{R!}{a_0! a_1! \dots a_N!}.$$

A (3) összegben nyilván elegendő csak azokra az a_0, a_1, \dots, a_N értékrendszerre összegezni, amelyekben $a_k \neq 0$. (3)-ból tehát következik, hogy

$$(4) \quad N_k = \frac{1}{A_{RN}} \sum_{\substack{a_0 + \dots + a_{k-1} + \dots + a_N = R-1 \\ a_1 + \dots + k(a_k-1) + \dots + Na_N = N-k}} \frac{R!}{a_0! \dots (a_k-1)! \dots a_N!}.$$

Ha az $a_0, \dots, a_{k-1}, \dots, a_N$ nem-negatív számokat $b_0, \dots, b_k, \dots, b_N$ -nel jelöljük, akkor, mivel $b_1 + 2b_2 + \dots + Nb_N = N - k$, következik, hogy $b_{N-k+1} = b_{N-k+2} = \dots = b_N = 0$. Ennek felhasználásával (4) a következő alakba írható :

$$(5) \quad N_k = \frac{R}{A_{RN}} \sum_{\substack{b_0 + \dots + b_{N-k} = R-1 \\ b_1 + \dots + (N-k)b_{N-k} = N-k}} \frac{(R-1)!}{b_0! b_1! \dots b_{N-k}!} = R \frac{A_{R-1, N-k}}{A_{R, N}}.$$

A (2) és (5) relációkból következik, hogy

$$(6) \quad N_k = R \frac{\binom{R + N - k - 2}{R - 2}}{\binom{R + N - 1}{R - 1}} = \\ = R(R-1) \frac{N(N-1) \dots (N-k+1)}{(R+N-1)(R+N-2) \dots (R+N-k-1)}.$$

Abban az esetben, ha k kicsiny R -hez és N -hez képest, (6) alapján azt kapjuk, hogy

$$(7) \quad N_k \approx N'_k = R \frac{R}{R+N} \left(\frac{N}{R+N} \right)^k = N \left(\frac{R}{R+N} \right)^2 \left(\frac{N}{R+N} \right)^{k-1}.$$

Végül megbecsüljük az N_k és az N'_k mennyiségek közötti relatív eltérést. Az 1-nél nem nagyobb abszolút értékű z_1, z_2, \dots, z_r számokra vonatkozó

$$|1 - z_1 z_2 \dots z_r| \leq |1 - z_1| + \dots + |1 - z_r|$$

egyenlőtlenség felhasználásával kapjuk, hogy

$$\begin{aligned}
 h_k &= \frac{|N'_k - N_k|}{N_k} = \left| \frac{N'_k}{N_k} - 1 \right| = \\
 &= \left| \frac{R}{R-1} \frac{N}{N-1} \cdots \frac{N}{N-k+1} \frac{R+N-1}{R+N} \cdots \frac{R+N-k-1}{R+N} \right| \leq \\
 &\leq \frac{R}{R-1} \frac{N}{N-1} \cdots \frac{N}{N-k+1} \left(1 - \frac{R+N-1}{R+N} + \cdots + 1 - \frac{R+N-k-1}{R+N} \right) + \\
 &+ \frac{R}{R-1} \frac{N}{N-1} \cdots \frac{N}{N-k+1} - 1 < \frac{R}{R-1} \left(\frac{N}{N-k} \right)^{k-1} \left(\frac{(k+2)^2}{2(R+N)} + 1 \right) - 1 \leq \\
 &\leq \left(1 + \frac{2k^2}{N} \right) \left(1 + \frac{2}{R} \right) \left(1 + \frac{(k+2)^2}{2(R+N)} \right) - 1 < 6 \frac{R+N}{RN} (k+2)^2,
 \end{aligned}$$

feltéve, hogy

$$6k^2 \leq N.$$

A szórás kiszámítása. Az (1) formula felhasználásával a D_k^2 mennyiségekre a következő kifejezést nyerjük:

$$(8) \quad D_k^2 = \frac{1}{A_{RN}} \sum_{\substack{a_0+a_1+\dots+a_N=R \\ a_1+2a_2+\dots+Na_N=N}} a_k^2 \frac{R!}{a_0! a_1! \dots a_N!} - N_k^2.$$

Ha a (8) összefüggésben az a_k^2 mennyiséget $a_k(a_k - 1) + a_k$ alakban írjuk, és az összegezést ennek megfelelően két részre bontjuk, akkor azt kapjuk, hogy

$$(9) \quad D_k^2 = \frac{1}{A_{RN}} \sum_{\substack{a_0+a_1+\dots+a_N=R \\ a_1+2a_2+\dots+Na_N=N}} a_k(a_k - 1) \frac{R!}{a_0! a_1! \dots a_N!} + N_k - N_k^2.$$

(9) első tagjában nyilván elegendő csak olyan értékrendszerekre összegezni, amelyekben $a_k \geq 2$. Szorítkozzunk előbb a $2k = N$ esetre. Ugyanolyan gondolatmenettel, mint amelyet a várható érték kiszámításánál alkalmaztunk, belátható, hogy a (9) első tagjában szereplő összeg a következő kifejezéssel egyenlő:

$$R(R-1) A_{R-2, N-2k}.$$

A D_k^2 mennyiségre tehát a következő kifejezést kapjuk:

$$(10) \quad D_k^2 = R(R-1) \frac{A_{R-2, N-2k}}{A_{R, N}} + R \frac{A_{R-1, N-k}}{A_{R, N}} - \left(R \frac{A_{R-1, N-k}}{A_{R, N}} \right)^2, \quad 2k \leq N.$$

Megmutatjuk, hogy ha k kicsiny R -hez és N -hez képest, akkor $D_k^2/N_k^2 \approx 1/N_k$. (10) kifejezéséből (5) és (6) figyelembevételével egyszerű algebrai számolással azt kapjuk, hogy

$$\begin{aligned}
 \frac{D_k^2}{N_k^2} &= \frac{1}{N_k} + \frac{R+N-1}{R+N-k-2} \frac{R+N-2}{N} \cdots \\
 &\cdots \frac{R+N-k-1}{N-k+1} \frac{N-k}{R+N-k-3} \cdots \frac{N-2k+1}{R+N-2k-2} - 1 = \\
 (11) \quad &= \frac{1}{N_k} + \frac{R+N-1}{R+N-k-2} \frac{N-k}{N} \cdots \frac{N-2k+1}{N-k+1} \frac{R+N-2}{R+N-k-3} \cdots \\
 &\cdots \frac{R+N-k-1}{R+N-2k-2} - 1 \leq \frac{1}{N_k} + \frac{R+N-1}{R+N-k-2} \frac{R+N-2}{R+N-k-3} \cdots \\
 &\cdots \frac{R+N-k-1}{R+N-2k-2} - 1 \leq \frac{1}{N_k} + \left(\frac{R+N-k-1}{R+N-2k-2} \right)^{k+1} - 1 = \frac{1}{N_k} + \\
 &+ \frac{1}{\left(1 - \frac{k+1}{R+N-k-1} \right)^{k+1}} - 1 \leq \frac{1}{N_k} + \frac{1}{1 - \frac{(k+1)^2}{R+N-k-1}} - 1 \leq \\
 &\leq \frac{1}{N_k} + 2 \frac{(k+1)^2}{R+N-k-1},
 \end{aligned}$$

ha csak

$$\frac{(k+1)^2}{R+N-(k+1)} \leq \frac{1}{2}.$$

A (11) egyenlőtlenség segítségével megbecsülhetjük a k D -egységet számláló molekulák számának, ξ_k -nak az ingadozását. Figyelembe véve, hogy definíció szerint $N_k = \mathbf{M}(\xi_k)$, $D_k^2 = \mathbf{D}^2(\xi_k)^2$, a Csebisev-egyenlőtlenség felhasználásával azt kapjuk, hogy

$$(12) \quad \mathbf{P}\{|\xi_k - N_k| \geq \lambda N_k\} \leq \frac{D_k^2}{\lambda^2 N_k^2} \leq \frac{1}{\lambda^2 N_k} + \frac{2}{\lambda^2} \frac{(k+1)^2}{R+N-(k+1)},$$

ahol λ pozitív szám. A gyakorlatban kicsiny k esetén N_k igen nagy, tehát (12) szerint a várható értéknek már egy kicsiny törtrésznél nagyobb ingadozások is igen valószínűtlenek. Csak egy konkrét példát ragadunk ki. Ha

²⁾ Egy ξ valószínűségi változó várható értékét $\mathbf{M}(\xi)$ -vel, szórásnégyzetét $\mathbf{D}^2(\xi_k)$ -vel jelöljük.

$R = N$, $R \geq 10^{20}$ akkor (12) és (7), továbbá a $6k^2 \leq N$ esetében érvényes

$$\left| \frac{1}{N_k} - \frac{1}{N'_k} \right| = \frac{|N_k - N'_k|}{N_k N'_k} \leq \frac{12}{N N'_k} (k+2)^2 \leq \frac{12}{N'_k}$$

egyenlőtlenség alapján azt kapjuk, hogy

$$\mathbf{P}(|\xi_k - N_k| \geq \lambda N_k) \leq 13 \frac{2^{k+6}}{\lambda^2 10^{20}} + 2 \frac{(k+1)^2}{\lambda^2 10^{20}} < \frac{2^{k+6}}{\lambda^2 10^{20}},$$

ahonnan leolvasható, hogy aránylag elég nagy k esetén is kis ingadozások várhatók.

Ha $2k > N$, akkor D_k^2 kiszámítása igen egyszerű. Ekkor ugyanis a (9) összefüggésben az első tag 0, hiszen most a_k csak a 0 vagy az 1 értéket veheti fel. Következésképpen

$$(13) \quad D_k^2 = N_k - N_k^2, \quad 2k > N.$$

1. megjegyzés. Az (1) formulát azon feltevésből vezettük le, hogy ha az egyes (akár mono-, akár difunkciós) egységeket megkülönböztethetőknek tételezzük fel, akkor az egységek minden speciális elrendeződésének ugyanannyi a valószínűsége. Másszóval, a $P(a_0, a_1, \dots, a_N)$ valószínűséget a Maxwell—Boltzmann statisztika alapján számítottuk ki. Könnyen belátható, hogy ha számításunk során a monofunkciós egységeket megkülönböztethetőknek vesszük fel, de a difunkciósokat nem, vagyis feltesszük, hogy az utóbbiak Bose—Einstein statisztikát követnek, akkor ugyancsak az (1) formulához jutunk. Ennek az az oka, hogy a Maxwell—Boltzmann és a Bose—Einstein statisztika szerint számított kedvező és lehetséges esetek számai egyaránt az $N! 2^N$ faktorban különböznek egymástól, ami a hányados képzésénél kiesik és így a két valószínűség megegyezik. Ezt a tényt a következő §-ban felhasználjuk.

2. megjegyzés. A (7) formula igazolja azt, amit a Bevezetésben mondtunk, hogy az egyensúlyi eloszlást az R és N mennyiségek aránya egyértelműen meghatározza. Valóban (7) szerint az N_k/R úgynevezett móltört csak az N/R hányadostól függ.

2. §. Az átrendeződés időbeli lefolyásának vizsgálata

Mivel kémiai kimutatható, hogy az átrendeződés folyamán a molekulák száma nem változik, egyszerűség kedvéért a folyamatot a következő modell segítségével tárgyaljuk: ha a molekulák a kénsav hatására felszakadnak, az így keletkezett töredékek azonnal egyesülnek más felszakadt molekulák töredékeivel és új molekulákat alkotnak.

Jelöljük $N_k(t)$ -vel a k difunkciós egységet tartalmazó molekulák számát a t időpontban. A matematikai tárgyalásban az átrendeződés folyamatára vonatkozólag a következő feltételt vezetjük be:

Ha két molekula a katalizátor segítségével bizonyos számú difunkciós egységet átad egymásnak, akkor a difunkciós egységeket nem különböztetve meg, minden új elrendeződés egyenlő mértékben esélyes.³⁾

Ha tehát az egyik molekula l , a másik m difunkciós egységet számlált, akkor $l + m + 1$ egyenlő mértékben esélyes átrendeződés lehetséges. Ezek közül k számú D egységet tartalmazó molekulák megvalósulásához 2, illetve 1 eset vezet, aszerint, hogy $l + m \geq k$, $l + m \neq 2k$, illetve $l + m = 2k$. Az utóbbi esetben azonban egyszerre két k számú D egységet tartalmazó molekula keletkezik.

Mi az $N_k(t)/R$ úgynevezett móltörtökre vonatkozólag vezetünk le egy differenciálegyenletrendszer. A k számú D -egységet tartalmazó molekulák móltörtjének dt idő alatti megnövekedését a következő kifejezés adja meg:

$$(14) \quad \left(\sum_{n=k}^{\infty} \sum_{r=0}^n \alpha \frac{N_{n-r}(t)}{R} \frac{N_r(t)}{R} - 2\alpha \frac{N_k(t)}{R} \sum_{\substack{n=0 \\ n \neq k}}^{\infty} \frac{N_n(t)}{R} - \alpha \frac{N_k^2(t)}{R^2} \right) dt.$$

A (14) kifejezésben a második és harmadik tagra azért van szükség, mert az első összegben a k számú D egységet tartalmazó molekulákból keletkezett ugyanilyen típusú molekulákat is figyelembe vettük, ami ezek számát nyilván nem változtatja meg. A harmadik tagban N_k^2/R^2 azért nincs 2-vel szorozva, mert ez az első tagban is csak egyszer fordul elő. Az $N_k(t)/R$ móltört dt idő alatti csökkenését pedig a következő kifejezés szolgáltatja:

$$(15) \quad \left(\varrho \frac{N_k(t)}{R} \sum_{n=0}^{\infty} (n+k+1) \frac{N_n(t)}{R} - 2\varrho \frac{N_k(t)}{R} \sum_{\substack{n=0 \\ n \neq k}}^{\infty} \frac{N_n(t)}{R} - \varrho \frac{N_k^2(t)}{R^2} \right) dt,$$

ahol a második és harmadik tag azért lép fel, mert az első összegben a k számú D -egységből keletkezett ugyanilyen típusú molekulákat is figyelembe vettük, pedig ezzel $N_k(t)/R$ értéke nem változott. A második tag előtt azért van 2-es szorzó, mert a k és n ($n \neq k$) D -egységet tartalmazó molekulák átrendeződésénél 2 eset vezet k D -egységet tartalmazó molekula keletkezéséhez. A harmadik tagnál erre nyilván nincs szükség. (14) és (15) összevetéséből a következő differenciálegyenletrendszer kapjuk:

$$(16) \quad \frac{dN_k(t)}{dt} = \frac{\alpha}{R} \sum_{n=k}^{\infty} \sum_{r=0}^n N_{n-r}(t) N_r(t) - \frac{\alpha}{R} N_k(t) \sum_{n=0}^{\infty} (n+k+1) N_n(t).$$

Figyelembe véve, hogy

$$\sum_{n=0}^{\infty} n N_n(t) \equiv N, \quad \sum_{n=0}^{\infty} N_n(t) \equiv R,$$

³⁾ Ennek a feltételnek a jogosságát alátámasztja az 1. § végén tett megjegyzés. Itt véges t időpontokra olyan feltételt vezetünk be, amelyről tudjuk, hogy $t = \infty$ esetén teljesül.

(16) átírható a következőképpen:

$$(17) \quad \frac{dN_k(t)}{dt} = \frac{\alpha}{R} \left(R^2 - \sum_{n=0}^{k-1} \sum_{r=0}^n N_{n-r}(t) N_r(t) - (N + kR + R) N_k(t) \right).$$

A (17) differenciálegyenletrendszer megoldása. Azt az esetet vizsgáljuk, amikor $R = N$, és a $t = 0$ időpontban csupa M_2D alakú molekula van. Ekkor a (17) differenciálegyenletrendszert a következő határfeltételek mellett kell megoldanunk:

$$(18) \quad N_1(0) = R, \quad N_r(0) = 0, \quad \text{ha} \quad r \neq 1.$$

Vezessük be az $N_k(t)$ függvények $g(u, t)$ generátorfüggvényét:

$$g(u, t) = \sum_{r=0}^{\infty} u^r N_r(t), \quad 0 \leq u \leq 1, \quad t \geq 0.$$

Ha (17) mindkét oldalát megszorozzuk u^k -val, összegezzük k -ra 0-tól ∞ -ig, és figyelembe vesszük, hogy $R = N$, akkor azt kapjuk, hogy

$$(19) \quad \frac{\partial g(u, t)}{\partial t} = \frac{\alpha}{R} \left(\frac{u g^2(u, t) - R^2}{u - 1} - 2Rg(u, t) - uR \frac{\partial g(u, t)}{\partial u} \right).$$

A (18) határfeltételek pedig a következőhöz vezetnek:

$$(20) \quad g(u, 0) \equiv Ru.$$

Egyszerűsítés végett vezessük be a $v = e^{-\alpha t}$ transzformációt és a $h = h(u, v) = \frac{1}{R} g\left(u, \frac{1}{\alpha} \log \frac{1}{v}\right)$ függvényt. Ekkor (19) és (20) helyett a következő egyenleteket kapjuk:

$$(19') \quad u \frac{\partial h}{\partial u} - v \frac{\partial h}{\partial v} = \frac{1 - uh^2}{1 - u} - 2h,$$

$$(20') \quad h(u, 1) \equiv u.$$

A (19') egyenlet kvázilineáris (a deriváltakban lineáris), alkalmazzuk tehát ezek megoldási módszerét. A karakterisztikákra vonatkozó egyenletek a következők:

$$(21) \quad u \frac{dh}{du} = \frac{1 - uh^2}{1 - u} - 2h,$$

$$(22) \quad \frac{du}{dv} = -\frac{u}{v}.$$

A (21) egyenlet nem más, mint a (19') egyenlet a $v = 0$, azaz a $t = \infty$ esetben. Ehhez egy partikuláris megoldást keresve, próbálkozzunk az 1. §-ban az egyensúlyi állapotra kiszámított N'_k mennyiségek generátorfüggvényével. (7) alapján $N'_k = R/2^{k+1}$, tehát

$$g(u, \infty) = \frac{R}{2-u},$$

és így

$$(23) \quad h(u, 0) = \frac{1}{2-u}.$$

Behelyettesítéssel meggyőződhetünk arról, hogy a (23) függvény partikuláris megoldása a (21) Riccati-féle differenciálegyenletnek, (21) megoldásai tehát a

$$(24) \quad h = \frac{1}{z} + \frac{1}{2-u},$$

alakban írhatók, ahol $z(u)$ a

$$(25) \quad z' + z \left(-\frac{2}{(1-u)(2-u)} - \frac{2}{u} \right) - \frac{1}{1-u} = 0$$

differenciálegyenletnek tesz eleget.⁴⁾ Megoldva a (25) egyenletet és (24)-ből a megoldásban nyert C_1 állandót kifejezve, a következő összefüggést kapjuk:

$$(26) \quad C_1 = \left(\frac{1}{h - \frac{1}{2-u}} - \frac{u(u-2)}{2(1-u)^2} \right) \frac{(1-u)^2}{u^2(u-2)^2}.$$

Másrészt (22)-ből kapjuk, hogy

$$(27) \quad C_2 = uv.$$

A megoldást a

$$(28) \quad C_1 = f(C_2)$$

egyenlet szolgáltatja, ahol f a $h(u, 1) \equiv u$ határfeltétel alapján (26) és (27) figyelembevételével kiszámítandó függvény. Figyelembe véve a (20') határfeltételt, (28)-ba a $v = 1$ értéket helyettesítve, (27) és (26) alapján azt kapjuk, hogy

$$(29) \quad f(u) = -\frac{1}{2u^2}.$$

Ha tehát (28)-ból a $h(u, v)$ függvényt (26), (27) és (29) segítségével kifejezzük, akkor azt kapjuk, hogy

$$(30) \quad h(u, v) = \left(\frac{1+v^2}{2} \right)^2 \frac{2u}{2-u+uv^2} + \frac{1-v^2}{2}.$$

⁴⁾ E. KAMKE: *Differentialgleichungen reeller Funktionen*. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1952. (2. kiadás), 42. oldal.

Visszahelyettesítve v helyébe e^{-at} -t, a $g(u, t)$ függvényre a következő kifejezést kapjuk:

$$(31) \quad g(u, t) = R q^2 \frac{u}{1 - pu} + R p,$$

ahol

$$(32) \quad p = \frac{1 - e^{-2at}}{2}, \quad q = 1 - p.$$

(31) alapján a $g(u, t)$ függvény sorbafejtése által azt kapjuk, hogy

$$N_0(t) = R p,$$

$$(33) \quad N_r(t) = R q^2 p^{r-1}, \quad r = 1, 2, \dots$$

Mivel $t \rightarrow \infty$ esetén $p \rightarrow 1/2$, $q \rightarrow 1/2$, a (33) formulák az 1. §. (7) formulája által az egyensúlyi állapotra megadott N'_k értékekhez konvergálnak.

Ezzel az $N_k(t)$ függvényeket meghatároztuk és az átrendeződés időbeli lefolyásának az $R = N$ esetre vonatkozó vizsgálatát befejeztük.

3. §. Összehasonlítás a kísérleti eredményekkel⁵⁾

Metiszilikon-olajok esetében a különböző N_r -ek kísérleti meghatározására a frakcionált desztillálás a legalkalmasabb, amikor az elválasztás alapja az, hogy az N_r -ek forráspontjai különbözők.

Frakcionált desztillálással különítettük el kísérleteink kiindulási anyagát, az M_2D -t.

Vizsgálataink során a gondosan tisztított M_2D ismert mennyiségéhez kb. 4% tömény kénsavat adtunk, majd a kénsavval rázogatni kezdtük. A kénsavval való összeöntéstől számított t idő elteltével a kénsavat az olajból eltávolítottuk és frakcionált desztillálással meghatároztuk az $N_r(t)$ mennyiségeket.

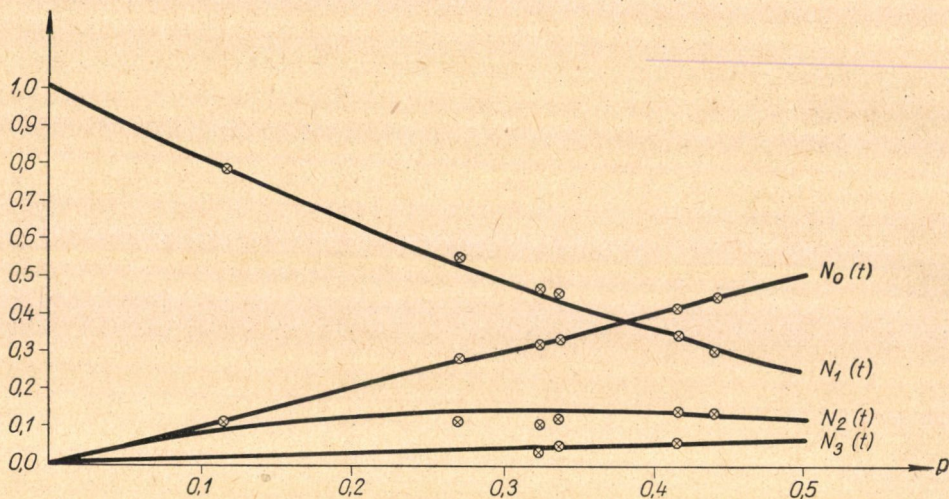
A (33) egyenlet szerint egy kísérletben kapott különböző polimerek mennyisége egyetlen p érték segítségével kiszámítható. A táblázatban fel vannak tüntetve a kísérleti adatok mellett a számított mennyiségek és az illető kísérlethez tartozó p érték.

	$p = 0,114$		$p = 0,271$		$p = 0,325$		$p = 0,337$		$p = 0,415$		$p = 0,442$	
	mért	számított	mért	számított	mért	számított	mért	számított	mért	számított	mért	számított
$N_0(t)$	0,12	0,11	0,28	0,27	0,32	0,32	0,34	0,34	0,41	0,41	0,44	0,44
$N_1(t)$	0,79	0,78	0,55	0,53	0,47	0,45	0,46	0,44	0,35	0,35	0,31	0,31
$N_2(t)$	—	—	0,11	0,14	0,10	0,15	0,12	0,15	0,13	0,14	0,14	0,14
$N_3(t)$	—	—	—	—	0,03	0,05	0,05	0,05	0,05	0,06	—	—

⁵⁾ A kísérleti vizsgálatok az Eötvös Loránd Tudományegyetem Általános és Szeretlen Kémiai Intézetében folytak le.

A kísérleti és számított értékeket a 3. ábrán is feltüntetjük. Itt a vízszintes tengelyre p -t, a függőlegesre $N_r(t)$ -t mértünk fel. A kihúzott vonalak a számított értékeknek felelnek meg, a feltüntetett pontok pedig a megfelelő p -hez tartozó kísérleti értékeket jelzik.

Megjegyezzük, hogy a táblázatban és a grafikonon $N_r(t)$ -t mól-egységben tüntettük fel. Ha a mólok mennyiségét megszorozzuk az Avogadro-féle számmal, a molekulák számát kapjuk meg.



3. ábra

A kísérleti adatok és számított értékek egyezése igazolja azt, hogy az egyenlet levezetésének alapjául szolgáló feltevéseink helyesek voltak és hogy az egyensúlyozás közben lejátszódó bonyolult folyamatokat az egyszerű (33) formulák a tapasztalattal jó megegyezésben írják le.

IRODALOM

- [1] P. FLORY, *J. Chem. Phys.* **12** (1944) p. 425.
- [2] P. FLORY, *J. Am. Chem. Soc.* **58** (1936) p. 1877.
- [3] P. FLORY, *J. Am. Chem. Soc.* **64** (1942) p. 2205.
- [4] D. T. HUND, *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) p. 2988.
- [5] KANTOR—GRUBB—OSTHOFF, *J. Am. Chem. Soc.* **76** (1954) p. 5190.
- [6] MALDE, *Chimica e industria* **33** (1945) 343—347.
- [7] W. PATURDE—D. F. WILCOCK, *J. Am. Chem. Soc.* **68** (1946) p. 358.
- [8] W. PATURDE, *J. Am. Chem. Soc.* **67** (1945) p. 2277.
- [9] ROEDEL, *Anal. Chem.* **20** (1948) 705—707.
- [10] W. H. STOCKMAYER, *J. Chem. Phys.* **11** (1943) p. 45.
- [11] D. F. WILCOCK, *J. Am. Chem. Soc.* **69** (1947) p. 477.

(Beérkezett: 1956. II. 9.)

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ
ЛИНЕЙНЫХ МЕТИЛСИЛИКОНОВЫХ МАСЕЛ, I.*)

А. ПРЕКОПА и Ф. ТЭРЭК

Резюме

Рисунок 1 показывает молекулы какой конструкции встречаются в метилсиликоновых маслах, состоящих из моно- и дифункционных единиц. Монофункциональные единицы будем обозначать через M , дифункционные — через D . В работе рассматривается тот случай, когда встречаются лишь линейные молекулы. Они могут быть описаны формулой $M_2 D_k$, где k обозначает число дифункционных единиц в молекуле. Если масло встряхивать в присутствии катализатора, то связи молекул нарушаются, осколки соединяются в новые молекулы, пока наконец, не установится состояние равновесия.

Работа состоит из двух частей. В первой части дается теоретико-вероятностное исследование состояния равновесия, во второй части изучается временной процесс не теоретико-вероятностным методом. Число всех дифункционных частиц обозначается через N , монофункциональных — через R .

Изучая состояние равновесия, обозначим через ξ_k число молекул типа $M_2 D_k$, через N_k математическое ожидание, через D_k дисперсию от ξ_k . Для этих величин получаем следующие соотношения:

$$N_k = R \frac{A_{R-1, N-k}}{A_{R, N}},$$

$$D_k^2 = R(R-1) \frac{A_{R-2, N-2k}}{A_{R, N}} + N_k - N_k^2, \quad \text{если } 2k \leq N,$$

$$D_k^2 = N_k - N_k^2, \quad \text{если } 2k > N,$$

где

$$A_{R, N} = \binom{R+N-1}{R-1}.$$

В том случае, когда k значительно меньше чем R и N получаются следующие приближенные формулы:

$$(1) \quad N_k \approx R \left(\frac{R}{R+N} \right)^2 \left(\frac{N}{R+N} \right)^{k-1}$$

$$\frac{D_k^2}{N_k^2} \approx \frac{1}{N_k^2}.$$

Изучая временной процесс, обозначим через $N_k(t)$ число молекул типа $M_2 D_k$ в момент t . Для этих функций имеет место следующая система дифференциальных уравнений:

$$\frac{dN_k(t)}{dt} = \frac{\alpha}{M} \sum_{n=k}^{\infty} \sum_{r=0}^n N_{n-r}(t) N_r(t) - \frac{\alpha}{M} N_k(t) \sum_{n=0}^{\infty} (n+k+1) N_n(t).$$

Решение этой системы уравнений было найдено при следующих предположениях:

$$N_1(0) = R, \quad N_k(0) = 0, \quad \text{если } k \neq 1.$$

Решение дается функциями

$$(2) \quad N_0(t) = Rq,$$

$$N_r(t) = Rp^2 q^{r-1}, \quad r = 1, 2, \dots$$

*) Работа будет опубликована на немецком языке в *Zeitschrift für Physikalische Chemie*.

где

$$p = \frac{1 + e^{-2\alpha t}}{2}, \quad q = 1 - p.$$

Легко убедиться в том, что при $t = \infty$ формулы (1) и (2) совпадают. Как это видно на рисунке 3, значения функций хорошо совпадают с экспериментально полученными данными.

MATHEMATICAL TREATMENT OF THE REARRANGEMENT OF LINEAR METHYLSILICONE OILS, I.*)

A. PRÉKOPA and F. TÖRÖK

Summary

Fig. 1. shows that generally what type of molecules constitute the methylsilicone oils. Let M and D denote the mono- and bifunctional units respectively. In the present paper the special case is considered, when only linear molecules are present. A linear molecule can be denoted by M_2D_k , where k is the number of the bifunctional units contained in it. Shaking the oil with a catalyst we obtain a random process in which the splitting of the bonds and the formation of new molecules follow each other. If $t \rightarrow \infty$, the system tends to an equilibrium state. The paper is composed of two parts. In the first one a probabilistic treatment is given for the equilibrium state while in the second one the time dependence is considered. The total number of the bifunctional and mono-functional units is denoted by N and $2R$ respectively.

In the case of the equilibrium state the random variable ξ_k denotes the number of molecules containing k bifunctional units, N_k is the expectation and D_k the dispersion of ξ_k . The following results are obtained

$$N_k = R \frac{A_{R-1, N-k}}{A_{R, N}},$$

$$D_k^2 = R(R-1) \frac{A_{R-1, N-2k}}{A_{R, N}} + N_k - N_k^2, \quad \text{if } 2k \leq N,$$

$$D_k^2 = N_k - N_k^2, \quad \text{if } 2k > N,$$

where

$$A_{R, N} = \binom{R+N-1}{R-1}.$$

If k is small to compared with R and N , we obtain the following formulae

$$(1) \quad N_k \approx R \left(\frac{R}{R+N} \right)^2 \left(\frac{N}{R+N} \right)^{k-1},$$

$$\frac{D_k^2}{D_k^2} \approx \frac{1}{N_k^2}.$$

To consider the time dependence, let $N_k(t)$ denote the number of the M_2D_k molecules at the time t . We have the following system of differential equations:

$$\frac{dN_k(t)}{dt} = \frac{\alpha}{M} \sum_{n=k}^{\infty} \sum_{r=0}^n N_{n-r}(t) N_r(t) - \frac{\alpha}{M} N_k(t) \sum_{n=0}^{\infty} (n+k+1) N_n(t).$$

* See the complete text in German: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* (in press)

The solution satisfying the initial conditions

$$N_1(0) = R, \quad N_k(0) = 0, \quad \text{if } k \neq 1$$

is given by the functions

$$(2) \quad \begin{aligned} N_0(t) &= Rp, \\ N_r(t) &= Rq^2 p^{r-1}, \quad r = 1, 2, \dots, \end{aligned}$$

where

$$q = \frac{1 + e^{-2at}}{2}, \quad p = 1 - q,$$

It is easy to see, that for $t = \infty$ formulae (1) and (2) coincide. As Fig. 3. shows, the values of these functions (2) give good approximations of the experimental results.