

ность изменений энтропий  $\Delta S^\ddagger$  при образовании активированных комплексов в этих процессах. Правильность такого допущения свидетельствовала бы о близости строения указанных активированных комплексов.

В работе П. П. Кобеко и сотр. [5] было показано, что при  $T \rightarrow \infty$  значение  $\lg \bar{M}$  стремится к нулю. Как справедливо указывают названные авторы, это обстоятельство свидетельствует о близости значений констант  $A$  в уравнениях Аррениуса для процессов роста и обрыва цепей. Однако они делают из этого необоснованный вывод о том, что реакции роста и обрыва цепей, будучи близкими по своей природе, являются «нормальными» реакциями (характеризующимися небольшими значениями  $\Delta S^\ddagger$ ), а реакция иницирования цепей — «медленной» реакцией (с большим отрицательным значением  $\Delta S^\ddagger$ ). В действительности близость значений константы  $A$  вовсе не свидетельствует о «нормальности» рассматриваемых реакций. Она означает лишь близость значений  $\Delta S^\ddagger$ , ибо, как известно, согласно теории переходного состояния

$$A = e \left( \frac{kT}{h} \right) e^{\Delta S^\ddagger / R}. \quad (17)$$

Мы полагаем, что близость констант  $A$  в реакциях роста и обрыва цепей и близость значений  $\Delta S^\ddagger$  для роста, обрыва и иницирования цепей делают вероятным аналогичное строение активированных комплексов во всех этих трех процессах, лежащих в основе термической полимеризации.

#### Выводы

1. Дана критика уравнения скорости реакций полимеризации, предложенного Стерном и Эйрингом.
2. Предложено уравнение, выражающее зависимость скорости полимеризации от давления, и показана применимость этого уравнения к экспериментальным данным по термической полимеризации стирола при высоких давлениях.

Академия Наук СССР  
Институт органической химии  
Москва

Поступила  
13. II. 1951

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Ф. Верещагин, В. А. Деревницкая, Э. А. Роговин, Журн. физ. химии, 21, 233, 1947.
2. A. E. Stearn, H. Eyring, Chem. Rev., 29, 509, 1941.
3. J. V. Conant, C. O. Tongberg, Journ. Amer. Chem. Soc., 52, 1659, 1930;
- J. V. Conant, W. R. Peterson, Journ. Amer. Chem. Soc., 54, 628, 1932.
4. G. Tamman, A. Pape, Z. anorg. Chem., 211, 113, 1931.
5. П. П. Кобеко, Е. В. Кувшинский, А. С. Семенова, Журн. физ. химии, 24, 345, 415, 1950.
6. R. C. Gillham, Trans. Farad. Soc., 56, 497, 1950.
7. В. В. Воеводский, В. Н. Копдратьев, Усп. химии, 19, 673, 1950.
8. М. Г. Гоникберг, Г. С. Повх, Журн. физ. химии, 23, 383, 1949.
9. М. Г. Гоникберг, Л. Ф. Верещагин, Журн. физ. химии, 23, 1447, 1949.
10. Э. А. Роговин, А. А. Цапина, Журн. прикл. химии, 20, 875, 1947.
11. G. Egloff, Physical Constants of Hydrocarbons, 1947.
12. C. E. H. Bawn, R. F. J. Freeman, A. R. Kamaliddin, Trans. Farad. Soc., 46, 1107, 1950.

К ВОПРО  
ФА

Вопрос  
поверхности  
После то  
жение  $\sigma$  жи  
ка [2] пост  
адсорбцию  
уравнение  
размера по  
Америка  
Брунауэр [1  
Иной то  
затрагивая  
висимости  
В 1936  
поверхности  
в виде:

где  $\sigma_r^0$  — уд  
чистой жид  
центрацию  
ная, уравн  
 $r_k$  — радиу  
Из урав  
 $\sigma_0^0$  наступак  
можно сдел  
чайно тонк  
В 1949  
 $\sigma_r^0$  от  $r_k$  в

где  $A = 1$   
 $\delta$  — толщиз  
Уравне  
вым, после  
отбрасыва