$$- \frac{\mathrm{Bi}\,\mathrm{sh}\sqrt{3\mathrm{Bi}\,p}\;\rho\left(\sqrt{3\mathrm{Bi}\,p}\,\mathrm{ch}\sqrt{3\mathrm{Bi}\,p} - \mathrm{sh}\sqrt{3\mathrm{Bi}\,p}\right)}{\rho\left[\sqrt{3\mathrm{Bi}\,p}\,\mathrm{ch}\sqrt{3\mathrm{Bi}\,p} + (\mathrm{Bi}-1)\,\mathrm{sh}\sqrt{3\mathrm{Bi}\,p}\right]^2}\,\xi + \ldots\Bigg\}. \tag{27}$$

Переходя к оригиналу по известным формулам операционного исчисления, получим:

$$\theta_{г} = \theta_{шн} - (\theta_{шн} - \theta_{гн})\left[1 - 2\mathrm{Bi}\sum_n \frac{\exp\left[-\beta_n^2\frac{\tau}{3\mathrm{Bi}}\right]}{\beta_n^2 - \mathrm{Bi}\,(1-\mathrm{Bi})}\,\xi + \ldots\right], \tag{28}$$

$$\theta_{ш} = \theta_{шн} - (\theta_{шн} - \theta_{гн})\Bigg\{1 - 2\mathrm{Bi}\sum_n \frac{\exp\left[-\beta_n^2\frac{\tau}{3\mathrm{Bi}}\right]}{[\beta_n^2 - \mathrm{Bi}\,(1-\mathrm{Bi})]}\,\frac{\sin\beta_n\rho}{\rho\sin\beta_n} +$$
$$+ 2\mathrm{Bi}\sum_n \frac{\exp\left[-\beta_n^2\frac{\tau}{3\mathrm{Bi}}\right]}{[\beta_n^2 - \mathrm{Bi}\,(1-\mathrm{Bi})]}\,\frac{\sin\beta_n\rho}{\rho\sin\beta_n}\,\xi - 2\mathrm{Bi}^2\sum_n \frac{\exp\left[-\beta_n^2\frac{\tau}{3\mathrm{Bi}}\right]}{[\beta_n^2 - \mathrm{Bi}(1-\mathrm{Bi})]^2\rho\sin\beta_n}\Bigg[\Bigg(\frac{2\beta_n^2}{\beta_n^2 - \mathrm{Bi}(1-\mathrm{Bi})} +$$
$$+ \mathrm{Bi} + \frac{2\beta_n^2}{3\mathrm{Bi}}\,\tau\Bigg)\sin\beta_n\rho - \beta_n\rho\cos\beta_n\rho\Bigg]\,\xi + \ldots\Bigg\}. \tag{29}$$

Здесь

$$\frac{\mathrm{tg}\,\beta_n}{\beta_n} = \frac{1}{1-\mathrm{Bi}}; \tag{30}$$

при малых Bi

$$\frac{\mathrm{tg}\,\beta_n}{\beta_n} = 1 + \frac{1}{3}\beta_n^2 + \ldots = 1 + \mathrm{Bi}, \tag{31}$$

$$\beta_n^2 = 3\mathrm{Bi} + O\,(\mathrm{Bi}^2). \tag{32}$$

При $\mathrm{Bi} \to 0$ выражения (28), (29) переходят в (18), (19).

В случае $\mathrm{Bi} = 1$ уравнение (30) принимает вид

$$\cos\beta_n = 0. \tag{33}$$

Последующие члены рядов (28), (29) могут быть получены обычными методами операционного исчисления.

Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии

Поступило 7 VII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] A. Anzelius, ZAMM, 6, № 4 (1926). [2] Тен-Бош, Теплопередача, 193.. [3] T. Schuman, J. Franklin Inst., 208, № 3 (1929). [4] А. К. Шаха, Химстрой, № 5 (193.. [5] А. М. Эфрос, А. М. Данилевский, Операционное исчисление и контурные интегралы, 1937.



*ХИМИЯ*

М. Г. ГОНИКБЕРГ

# К ТЕОРИИ СТУПЕНЧАТОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

*(Представлено академиком Б. А. Казанским 8 VII 1952)*

Известно, что приложение высокого давления благоприятствует протеканию химических реакций, сопровождающихся уменьшением объема. Это обусловлено как смещением равновесия давлением в сторону осуществления таких реакций, так и их ускорением. При одновременном протекании нескольких реакций наибольшее смещение равновесия претерпевает та реакция, у которой величина сжатия наибольшая. Это общее положение позволяет правильно интерпретировать вызываемое давлением изменение состава продуктов при сложных процессах (см., например, [1]).

В настоящей работе рассматривается влияние давления на равновесие и скорость ступенчатой полимеризации. Ступенчатой полимеризацией мы называем процесс полимеризации, протекающий через последовательное присоединение молекулы мономера к молекулам димера, тримера и т. д. по схеме:

1. $2A_1 \rightleftarrows A_2$
2. $A_2 + A_1 \rightleftarrows A_3$

. . . . . . . . .

$A_{n-1} + A_1 \rightleftarrows A_n.$

Каждая ступень такой реакции сопровождается приблизительно одинаковым изменением объема $\Delta v$ (на моль продукта реакции) [2].

Напишем константы равновесия реакций 1 и 2:

$$K_1 = \frac{[A_2]}{[A_1]^2}, \tag{1}$$

$$K_2 = \frac{[A_3]}{[A_1]\,[A_2]}, \tag{2}$$

где $[A_1]$, $[A_2]$ и $[A_3]$ — равновесные мольные доли $A_1$, $A_2$ и $A_3$. Деля (1) на (2), получаем:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[A_2]^2}{[A_1]\,[A_3]} = \left(\frac{[A_2]}{[A_3]}\right)^2\frac{[A_3]}{[A_1]}. \tag{3}$$

Напомним зависимость константы равновесия от давления:

$$\left(\frac{\partial\ln K}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta v}{RT}. \tag{4}$$