

$$- \frac{Bi \operatorname{sh} \sqrt{3Bi} p \rho (\sqrt{3Bi} p \operatorname{ch} \sqrt{3Bi} p - \operatorname{sh} \sqrt{3Bi} p)}{\rho [\sqrt{3Bi} p \operatorname{ch} \sqrt{3Bi} p + (Bi - 1) \operatorname{sh} \sqrt{3Bi} p]^2} \xi + \dots \} \quad (27)$$

Переходя к оригиналу по известным формулам операционного исчисления, получим:

$$\theta_r = \theta_{\text{шн}} - (\theta_{\text{шн}} - \theta_{\text{гн}}) \left[ 1 - 2Bi \sum_n \frac{\exp\left[-\beta_n^2 \frac{\tau}{3Bi}\right]}{\beta_n^2 - Bi(1 - Bi)} \xi + \dots \right], \quad (28)$$

$$\begin{aligned} \theta_{\text{ш}} = \theta_{\text{шн}} - (\theta_{\text{шн}} - \theta_{\text{гн}}) \left\{ 1 - 2Bi \sum_n \frac{\exp\left[-\beta_n^2 \frac{\tau}{3Bi}\right]}{[\beta_n^2 - Bi(1 - Bi)]} \frac{\sin \beta_n \rho}{\rho \sin \beta_n} + \right. \\ \left. + 2Bi \sum_n \frac{\exp\left[-\beta_n^2 \frac{\tau}{3Bi}\right]}{[\beta_n^2 - Bi(1 - Bi)]} \frac{\sin \beta_n \rho}{\rho \sin \beta_n} \xi - 2Bi^2 \sum_n \frac{\exp\left[-\beta_n^2 \frac{\tau}{3Bi}\right]}{[\beta_n^2 - Bi(1 - Bi)]^2 \rho \sin \beta_n} \left[ \left( \frac{2\beta_n^2}{\beta_n^2 - Bi(1 - Bi)} + \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. + Bi + \frac{2\beta_n^2}{3Bi} \tau \right) \sin \beta_n \rho - \beta_n \rho \cos \beta_n \right] \xi + \dots \right\}. \quad (29) \end{aligned}$$

Здесь

$$\frac{\operatorname{tg} \beta_n}{\beta_n} = \frac{1}{1 - Bi}; \quad (30)$$

при малых  $Bi$

$$\frac{\operatorname{tg} \beta_n}{\beta_n} = 1 + \frac{1}{3} \beta_n^2 + \dots = 1 + Bi, \quad (31)$$

$$\beta_n^2 = 3Bi + O(Bi^2). \quad (32)$$

При  $Bi \rightarrow 0$  выражения (28), (29) переходят в (18), (19).  
В случае  $Bi = 1$  уравнение (30) принимает вид

$$\cos \beta_n = 0. \quad (33)$$

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

Центральный научно-исследовательский институт  
черной металлургии

Поступило  
7 VII 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> A. Anzelius, ZAMM, 6, № 4 (1926). <sup>2</sup> Тен-Бош, Теплопередача, 1935.  
<sup>3</sup> T. Schuman, J. Franklin Inst., 208, № 3 (1929). <sup>4</sup> А.К. Шаха, Химстрой, № 5 (1952).  
<sup>5</sup> А. М. Эфрос, А. М. Данилевский, Операционное исчисление и контурные интегралы, 1937.

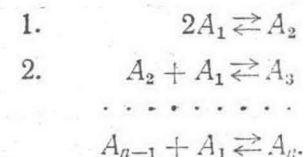
М. Г. ГОНИКБЕРГ

## 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:



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

Напишем константы равновесия реакций 1 и 2:

$$K_1 = \frac{[A_2]}{[A_1]^2}, \quad (1)$$

$$K_2 = \frac{[A_3]}{[A_1][A_2]}, \quad (2)$$

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

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

Напомним зависимость константы равновесия от давления:

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