

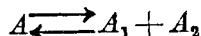
Кинетическая теория скоростей реакций.

(A. March. Physik. Zeitschr. XVIII 1917. p. 53).

В работе напечатанной в Phys. Zeitschr. из 1917 г. March, пользуясь методами статистики, стремится дать кинетическую картину для скоростей газовых реакций. Теория March'a совершенно общего характера, хотя он останавливает свое внимание на специальном случае диссоциации газа, — именно, когда газ внезапно из состояния, находящегося под очень большим давлением, переходит в состояние, находящееся под очень малым давлением. Элементы, составляющие газовую молекулу, находятся в фазовых пространствах (пространства обобщенных координат) и связаны с определенными фазовыми точками; они по March'у будут всегда ассоциированы, если значения их обобщенных координат не переступают некоторых предельных значений. Этими значениями определяется поверхность раздела двух фазовых пространств, — „пространства ассоциации“ и „пространства диссоциации“. Процесс разложения молекулы заключается в том, что некоторая фазовая точка, с которой связан тот или иной элемент молекулы, переходит из пространства ассоциации в „пространство диссоциации“, обратный процесс соответствует обратному переходу фазовой точки. Предполагая далее, что силовую функцию интрамолекулярных сил можно выразить формулой:

$$V = 1/2 (\alpha_1 p_1^2 + \alpha_2 p_2^2 + \alpha_3 p_3^2 + \dots + \alpha_n p_n^2)$$

где $p_1, p_2, \dots, p_n$ обобщенные моменты, и что газовая диссоциация идет по схеме:



March дает следующие выражения соответственно для коэффициентов скоростей прямой и обратной реакции:

$$1) \quad \frac{1}{n} \cdot \frac{dn}{dt} = K = \frac{e^{-\frac{\epsilon}{\alpha T}} \cdot \frac{dE}{dt}}{2\alpha_1 p_1 \int_{-p_1}^{+p_1} e^{-\frac{\alpha_1 p_1^2}{2\alpha T}} \cdot dp_1}$$

$$2) \quad \frac{1}{h'} \cdot \frac{d\dot{n}'}{dt} = K' = \frac{dE}{dt}$$

Величина $\frac{dE}{dt}$ выражает среднюю скорость изменения энергии со времени, приходящуюся на молекулу; $\epsilon = \frac{1}{2} \alpha_1 \rho_1^2 \epsilon_1$ — предельное значение

момента ρ_1 ; T — абсолютная температура; α — константа Boltzmann'a. В заключении своей работы March указывает, что его теория, не приводя в противоречие с формулами, полученными термодинамически другими учеными, допускает удобное применение к процессам фотохимическим и к ионному катализу.

А. Предводителей.