

ΑΘΑΝΑΣΙΟΥ ΦΑΒΡΙΚΑΝΟΥ
ΚΑΘΗΓΗΤΟΥ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΑΘΗΝΩΝ

ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

ΑΘΗΝΑΙ 1988

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Τό ανά χειρας βιβλίον περιλαμβάνει τήν χημικήν κινητικήν ἢ ὁποία, ὡς καί ἡ κινητική θεωρία τῶν ἀερίων, ἀποτελεῖ μέρος τοῦ διειτοῦς κύκλου τῶν μαθημάτων Φυσικοχημείας τά ὁποῖα διδάσκονται εἰς τούς φοιτητάς τοῦ Χημικοῦ τμήματος.

Ἡ χημική κινητική ἀποτελεῖ ἓνα ἰδιαιτέρως εὐρύν κλάδον τῆς Φυσικοχημείας. Ὡς ἐκ τούτου εἰς τό βιβλίον τοῦτο περιλαμβάνονται τά κεφάλαια ἐκεῖνα τά ὁποῖα, κατά τήν γνώμην τοῦ συγγραφέως, εἶναι βασικῆς σημασίας διὰ τόν φοιτητήν.

Αἱ πειραματικά διατάξεις μελέτης συνήθων καί ταχειῶν ἀντιδράσεων δέν περιελήφθησαν ἐνταῦθα καθ' ὅσον ὁ φοιτητής, κατά τάς ἐργαστηριακάς ἀσκήσεις, θά ἔχη τήν εὐκαιρίαν νά ἀσχοληθῇ μέ αὐτάς.

Τό βιβλίον διαιρεῖται εἰς ἑνέα κεφάλαια. Τά πρῶτα τρία κεφάλαια περιλαμβάνουν βασικάς ἐννοίας, ἐμπειρικούς νόμους καί τήν ἀρχήν τῆς μικροσκοπικῆς ἀντιστρεπτότητος. Τό τέταρτον καί πέμπτον κεφάλαιον ἀναφέρονται εἰς τήν μέθοδον τῆς στασίμου καταστάσεως καί εἰς τάς ἀλυσωτάς καί μονομοριακάς ἀντιδράσεις. Εἰς τό ἕκτον κεφάλαιον ἀναπτύσσονται αἱ θεωρίαι ἐπί τῆς ταχύτητος τῶν ἀντιδράσεων. Τό ἕβδομον κεφάλαιον ἀναφέρεται εἰς τήν ἐπίδρασιν τῆς πιέσεως, διηλεκτρικῆς σταθεραῆς καί ἰοντικῆς ἰσχύος ἐπί τῆς σταθεραῆς ταχύτητος τῶν ἀντιδράσεων. Τό ὄγδοον κεφάλαιον περιλαμβάνει τήν ἑτερογενῆ κατάλυσιν, τό δέ ἕνατον καί τελευταῖον κεφάλαιον τάς ἐνζυματικάς ἀντιδράσεις.

Ἰδιαίτεραι εὐχαριστίαι ἐκφράζονται εἰς τόν ἐπιμελητήν τοῦ ἐργαστηρίου Φυσικοχημείας Δρα κ. Γεώργιον Παλληκάρην, διὰ τήν πολύτιμον βοήθειάν του εἰς τήν κριτικήν ἀνάγνωσιν τῶν χειρογράφων, τάς ὑποδειχθείσας βελτιώσεις, τόν ἔλεγχον τῶν ἔξιώσεων καί τήν συνεργασίαν του εἰς τήν διόρθωσιν τῶν δοκιμίων.

Ἐπίσης εὐχαριστῶ θερμῶς τήν ἐπιμελήτριαν τοῦ ἐργαστηρίου Φυσικοχημείας Δρα κ. Σοφίαν Βασιλειάδου-Ἀθανασίου, ἡ ὁποία, κατά τήν ἀνάγνωσιν τῶν χειρογράφων, προέβη εἰς πολλάς εὐστόχους ὑποδείξεις.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Είς μίαν χημικήν αντίδρασιν τρία κυρίως σημεία αποτελοῦν ἀντικείμενον ἰδιαιτέρας μελέτης. Τό πρῶτον εἶναι τό τελικόν ἀποτέλεσμα τῆς ἀντιδράσεως. Τό δεύτερον εἶναι ὁ χρόνος ὁ ὁποῖος ἀπαιτεῖται διὰ νά καταλήξωμεν εἰς τό τελικόν τοῦτο ἀποτέλεσμα. Τό τρίτον σημεῖον εἶναι ὁ μηχανισμός τῆς ἀντιδράσεως.

Ἄντικείμενον τῆς χημικῆς κινητικῆς εἶναι ἡ μελέτη τῆς ταχύτητος τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων καί τοῦ μηχανισμοῦ, διὰ τοῦ ὁποῖου τά ἀντιδρῶντα συστατικά μετατρέπονται εἰς τά προϊόντα τῆς ἀντιδράσεως.

Ὁ κύριος παράγων ὅστις καθορίζει ἐάν δύο οὐσίαι θά ἀντιδράσουν μεταξύ των εἶναι ἡ μεταβολή τῆς ἐλευθέρας ἐνθαλπίας.

Μία χημική ἀντίδρασις ὁδεύει μέχρις ἀποκαταστάσεως τῆς ἰσορροπίας, ἡ ὁποία εἶναι δυναμικῆς μορφῆς. Ἡ σταθερά ἰσορροπίας δύναται νά ὑπολογισθῇ ἐκ τῶν τιμῶν τῆς ἐλευθέρας ἐνθαλπίας εἰς τήν κατάστασιν ἀναφορᾶς. Ἄλλ' ἡ θερμοδυναμική δέν ἐνδιαφέρεται διὰ τήν ταχύτητα μετά τῆς ὁποίας ὁδεύει ἡ χημική ἀντίδρασις. Εἰς τήν θερμοδυναμικήν δέν ὑπαισέρχεται ὁ χρόνος, δηλαδή δέν ἀποτελεῖ θερμοδυναμικήν μεταβλητήν. Ἡ μέν θερμοδυναμική μᾶς λέγει μέχρι ποίου σημείου θά ὁδεύσῃ ἡ ἀντίδρασις, ἡ δέ χημική κινητική πόσον ταχέως. Ἐφ' ὅσον ἡ ἰσορροπία εἶναι δυναμικῆς μορφῆς, δύναται, κατ' ἀρχήν ἀπό κινητικῆς πλευρᾶς, νά θεωρηθῇ ὡς ἡ κατάστασις ἐκεῖνη κατὰ τήν ὁποίαν ἡ ταχύτης πρὸς τήν κατεύθυνσιν τῶν προϊόντων

είναι ίση με την ταχύτητα προς την κατεύθυνσιν τῶν ἀντιδρώντων. Ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως δέν σχετίζεται κατὰ τρόπον ἀμεσον με θερμοδυναμικὰς συναρτήσεις τῆς καταστάσεως τῶν προϊόντων καί ἀντιδρώντων. Χαρακτηριστικόν παράδειγμα εἶναι ἡ σταθερότης μίγματος ὑδρογόνου καί ὀξυγόνου, εἰς συνήθη θερμοκρασίαν, παρά τήν μεγάλην $-ΔG$ τιμήν διὰ τόν μετασχηματισμόν εἰς H_2O . Ἀντιθέτως, H^+ καί OH^- ἐνοῦνται ταχύτατα πρὸς σχηματισμόν ὕδατος, παρά τήν μικράν τιμήν $-ΔG$ διὰ τήν ἀντίδρασιν αὐτήν.

Μεγάλη προσπάθεια καταβάλλεται ἵνα αἱ παρατηρούμεναι ταχύτητες τῶν διαφόρων ἀντιδράσεων ἐξηγηθοῦν διὰ τῶν ιδιοτήτων τῶν μορίων, τὰ ὅποια λαμβάνουν μέρος εἰς τήν ἀντίδρασιν. Ἰδιαιτέρως ἐπιζητεῖται ἡ χρησιμοποίησις πληροφοριῶν ἐκ τῆς στατιστικῆς θερμοδυναμικῆς καί τῆς κινητικῆς θεωρίας, αἱ ὅποια δύνανται νά ἔχουν ἀμεσον ἐφαρμογήν εἰς τήν κινητικὴν τῶν ἀντιδράσεων. Συσχέτισις τῆς ταχύτητος ἀντιδράσεως καί θερμοδυναμικῶν συναρτήσεων θά γίνῃ εἰς τήν θεωρίαν τῆς μεταβατικῆς καταστάσεως.

Πρὶν ἢ ἐξετάσωμεν τήν ταχύτητα τῶν ἀντιδράσεων πρέπει νά καθορίσωμεν τό ὑπό μελέτην σύστημα. Τό σύστημα δύναται νά εἶναι κλειστόν ἢ ἀνοικτόν. Συνήθως ἀναφερόμεθα εἰς κλειστόν, σταθεροῦ ὄγκου, σύστημα ὑπό τήν ἔννοιαν ὅτι δέν ἀνταλλάσσεται ὕλη μετὰ τοῦ περιβάλλοντος καί οἰαδήποτε μεταβολή εἰς τήν συγκέντρωσιν ὀφείλεται εἰς τήν χημικὴν ἀντίδρασιν. Ἡ πειραματικὴ καί θεωρητικὴ μελέτη αὐτοῦ εἶναι εὐκολωτέρα καί ἀντιστοιχεῖ εἰς τὰς συνήθεις περιπτώσεις τοῦ ἐργαστηρίου. Εἰς τὰ ἀνοικτὰ ἢ ρέοντα συστήματα, τὰ ἀντιδρώντα εἰσέρχονται κατὰ τρόπον συνεχῆ εἰς τόν χώρον τῆς ἀντιδράσεως, ἐνῶ τὰ προϊόντα, καθ' ὅμοιον τρόπον, ἀπομακρύνονται. Τό σύστημα θεωρεῖται ὁμοιογενές ἐάν ἡ ἀντίδρασις λαμβάνῃ χώραν εἰς μίαν μόνον φάσιν, ἄλλως εἶναι ἑτερογενές. Τό πρόβλημα τῆς ὁμοιογενείας τοῦ συστήματος δέν εἶναι ἀσήμαντον, δεδομένου ὅτι, πολλάς φορές, τὰ τοιχώματα τοῦ περιέχοντος τό ἀντιδρῶν μίγμα δοχείου δύνανται νά ἀποτελέσουν τήν δευτέραν φάσιν τοῦ ἑτερογενοῦς πλέον συστήματος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 1

1.1. Ταχύτης καί τάξις αντίδρασεως

Ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως δύναται νά προσδιορισθῆ ἐκ μετρήσεων τῆς συγκέντρωσεως, ἢ ἐτέρας ἰδιότητος ἡ ὁποία σχετίζεται μέ τήν συγκέντρωσιν, συναρτήσῃ τοῦ χρόνου. Τοῦτο δύναται νά γίνῃ διά χημικῆς ἢ φυσικῆς μεθόδου. Κατά τήν χημικήν μέθοδον, ἡ ἀντίδρασις διακόπτεται ταχέως εἰς δεδομένον χρόνον (διά ψύξεως ἢ χημικῆς διακοπῆς) καί τό μῆγμα ἀναλύεται διά καταλλήλου ἀναλυτικῆς μεθόδου. Βεβαίως τό πρόβλημα τῆς διακοπῆς τῆς ἀντιδράσεως πρέπει προηγουμένως νά ἔχῃ λυθῆ διά τήν δεδομένην ἀντίδρασιν. Εἰς βραδείας σχετικῶς ἀντιδράσεις εἶναι δυνατή ἡ λήψις δειγμάτων εἰς διάφορα χρονικά διαστήματα καί ἡ ἐν συνεχείᾳ χημική ἀνάλυσις τοῦ δείγματος. Κατά τήν φυσικήν μέθοδον, μία οἰαδήποτε ἰδιότης σχετιζομένη μέ τήν συγκέντρωσιν (π.χ. στροφική ἰκανότης, ὀπτική πυκνότης, δείκτης διαθλάσεως, ἀγωγιμότης, δυναμικόν κλπ.) μετρεῖται κατά τρόπον συνεχῆ κατά τήν πορείαν τῆς ἀντιδράσεως. Πειραματικῶς εὐρέθη ὅτι ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς θερμοκρασίας. Κατά συνέπειαν αἱ κινητικαί μετρήσεις πρέπει νά διεξάγονται ὑπό θερμοστατικῆς συνθήκας. Εἰς ἐξαιρετικᾶς περιπτώσεις ταχειῶν ἐξωθέρμων ἀντιδράσεων, ὡς π.χ. ἐκρηκτικῶν κλπ. δέν εἶναι δυνατή ἡ διατήρησις τῆς ἰσοθέρμου καταστάσεως καί τό σύστημα περιγράφεται ὡς ἀδιαβατικόν μᾶλλον ἢ ὡς ἰσόθερμον.

Ἡ ταχύτης τῶν ἀντιδράσεων ἐπηρεάζεται καί ἐκ τῆς

παρουσίας καταλυτών, της ισοτοπικής συνθέσεως, της πιέσεως, ή της επιφανείας (προκειμένου περί έτερογενών αντιδράσεων) κλπ. Έκ της μελέτης όλων των παραγόντων οι όποιοι έπηρεάζουν την ταχύτητα μιās αντιδράσεως δυνάμεθα νά έχωμεν ώρισμένας πληροφορίας επί του μηχανισμού της αντιδράσεως.

Έάν μία αντίδρασις λαμβάνη χώραν δι' ένδιαμέσων χημικών αντιδράσεων, αι όποϊαι διαφέρουν ώς πρός την ταχύτητα, ή καθορίζουσα την όλικην αντίδρασιν ταχύτης είναι ή ταχύτης της βραδυτέρας των ένδιαμέσων τούτων αντιδράσεων.

Διά την μελέτην της ταχύτητος των χημικών αντιδράσεων πρέπει νά εργαζώμεθα μέ συστήματα εύρισκόμενα μακράν της θέσεως ίσορροπίας. Η ταχύτης κατά την πορείαν μιās χημικής αντιδράσεως δέν παραμένει σταθερά αλλά μεταβάλλεται μετά του χρόνου και ή μεταβολή αυτή δύναται νά περιγραφη διá μαθηματικής σχέσεως. Η άκριβής σημασία του όρου "ταχύτης αντιδράσεως" δέν είναι αυτόνόητος. Μία χημική αντίδρασις δύναται νά παρασταθη υπό της στοιχειομετρικής έξισώσεως (ΐδε κινητικήν θεωρίαν)

$$0 = \sum_i \nu_i A_i \quad (1.1)$$

Η έκτασις της αντιδράσεως όρίζεται διá της μεταβλητής προόδου της αντιδράσεως, ξ , όριζομένης (ώς αναφέρεται εις την κινητικήν θεωρίαν) υπό της σχέσεως

$$d\xi = \frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} = \dots = \frac{dn_i}{\nu_i} \quad (1.2)$$

Έκ ταύτης προκύπτει ότι ο άριθμός των γραμμομορίων n_i εκάστου συστατικού A_i εις τόν χρόνον t , δίδεται υπό της έξισώσεως

$$n_i = n_i^0 \pm \nu_i \xi \quad (1.3)$$

όπου τό πρόσημον + αναφέρεται εις τά προϊόντα της αντιδράσεως και τό πρόσημον - εις τά αντιδρώντα συστατικά. Η παράμετρος ξ μεταβάλλεται μετά του χρόνου και άποτελεϊ φυσικήν μεταβλητήν της αντιδράσεως.

Γενικώς τά αντιδρώντα συστατικά δέν παρίστανται άρχικώς υπό τάς στοιχειομετρικάς αναλογίας. Έν τῇ περιπτώσει ταύτη, τό εις μικροτέραν ποσότητα αντιδρών συστατικόν καθορίζει την

μεγίστην δυνατήν τιμήν τῆς μεταβλητῆς προόδου τῆς ἀντιδράσεως E_{\max} . Τό συστατικόν τοῦτο (δείκτης ℓ) θά ἐχη καταναλωθῆ πλήρως ὅταν τό E λάβῃ τὴν μεγίστην αὐτοῦ τιμήν E_{\max} :

$$0 = n_{\ell}^0 - \nu_{\ell} E_{\max} \quad (1.4)$$

Τό ποσοστὸν τῆς μετατροπῆς f ὀρίζεται ὑπὸ τῆς σχέσεως

$$f = \frac{E}{E_{\max}}$$

καί ὑπολογίζεται ἐκ τῶν ἐξισώσεων (1.3) καί (1.4)

$$f = 1 - \frac{n_{\ell}}{n_{\ell}^0} \quad (1.5)$$

Ἡ ταχύτης ἀντιδράσεως ὀρίζεται ὑπὸ τῆς σχέσεως

$$R = \frac{dE}{dt} \quad (1.6)$$

Ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως R , ὡς καί ἡ μεταβλητὴ προόδου τῆς ἀντιδράσεως E , εἶναι ἐκτατική ιδιότης τοῦ συστήματος.

Διὰ τὴν γενικὴν ἀντίδρασιν



ἔχομεν:

$$R = \frac{dE}{dt} = -\frac{1}{\nu_1} \frac{dn_1}{dt} = -\frac{1}{\nu_2} \frac{dn_2}{dt} = \frac{1}{\nu_3} \frac{dn_3}{dt} = \frac{1}{\nu_4} \frac{dn_4}{dt} \quad (1.8)$$

Ἐάν ὁ ὄγκος τοῦ συστήματος παραμένῃ σταθερός, ἦτοι εἶναι ἀνεξάρτητος τοῦ χρόνου, τότε ἡ ταχύτης ἀντιδράσεως ἐκφράζεται συναρτήσει τῆς συγκεντρώσεως $c_i = n_i/V$.

Ἐπομένως, ἐφ' ὅσον

$$\frac{dn_i}{dt} = c_i \frac{dV}{dt} + V \frac{dc_i}{dt} = V \frac{dc_i}{dt} \quad (1.9)$$

θά ἔχωμεν:

$$r = \frac{d\left(\frac{E}{V}\right)}{dt} = -\frac{1}{\nu_1} \frac{dc_1}{dt} = -\frac{1}{\nu_2} \frac{dc_2}{dt} = \frac{1}{\nu_3} \frac{dc_3}{dt} = \frac{1}{\nu_4} \frac{dc_4}{dt} \quad (1.10)$$

Ἄρα ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως, ὑπὸ σταθερόν ὄγκον, εἶναι ἀνάλογος τῆς παραγώγου τῆς συγκεντρώσεως ὡς πρὸς τὸν χρόνον. Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (1.10) προκύπτει ὅτι δέν ἔχει σημασίαν ποία παράγωγος θά χρησιμοποιηθῆ διὰ τὴν ἐκφρασίαν τῆς ταχύ-

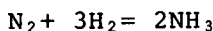
τήτος της αντίδρασης. Οιαδήποτε έξ αυτών είναι ικανοποιητική.

Συνεπώς δυνάμεθα νά γράψωμεν:

$$r = -\frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt} \quad (\text{διά δεδομένον αντιδρών συστατικών})$$

$$r = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt} \quad (\text{διά δεδομένον προϊόν})$$

Έφ' όσον έκ της $dn_i = \nu_i d\xi$ προκύπτει $n_i = n_i^0 \pm \nu_i \xi$, έπεται ότι διά την αντίδρασιν



έχομεν, διά $V = \text{σταθερόν}$

$$c_{\text{N}_2} = c_{\text{N}_2}^0 - \frac{\xi}{V}$$

$$c_{\text{H}_2} = c_{\text{H}_2}^0 - \frac{3\xi}{V}$$

$$c_{\text{NH}_3} = \frac{2\xi}{V}$$

Άρα:

$$\frac{dc_{\text{NH}_3}}{dt} = \frac{2}{V} \frac{d\xi}{dt} = 2r, \quad \frac{dc_{\text{H}_2}}{dt} = -\frac{3}{V} \frac{d\xi}{dt} = -3r, \quad \frac{dc_{\text{N}_2}}{dt} = -\frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = -r,$$

ήτοι ή ταχύτης σχηματισμού της άμμωνίας είναι διπλασία της ταχύτητος καταναλώσεως του άζώτου καί ή ταχύτης καταναλώσεως του ύδρογόνου είναι τριπλασία της ταχύτητος καταναλώσεως του άζώτου.

Άρα:

$$\frac{dc_i}{dt} = \pm \nu_i r \quad (1.11)$$

Γενικώς ή ταχύτης οιασδήποτε αντίδρασης είναι συνάρτησις τών συγκεντρώσεων εκάστου συστατικού της αντίδρασης, ήτοι:

$$r = kf(c_i) \quad (1.12)$$

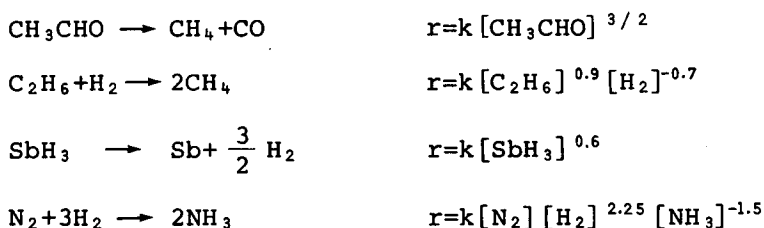
όπου ή συνάρτησις $f(c_i)$ έκφράζει τό τρόπον κατά τόν όποϊον ή ταχύτης έξαρτάται έκ τών συγκεντρώσεων c_i , καί $k = \text{σταθερά, κυρίως συνάρτησις της θερμοκρασίας.}$

Έξετάζοντες την μορφήν της συναρτήσεως τών συγκεντρώσεων, έξιίωσις (1.12), εύρίσκομεν ότι, εις πολλάς αντιδράσεις,

ή συνάρτησις αὐτή ἔχει τήν ἀπλήν μορφήν

$$f(c_i) = \prod_i c_i^{a_i} \quad (1.13)$$

ὅπου τό γινόμενον ἀναφέρεται εἰς ὅλα τά συστατικά τοῦ συστήματος, οἱ δέ ἐκθέται a_i εἶναι ἀκέραιοι ἢ κλασματικοί, θετικοί, ἀρνητικοί ἢ μηδέν. Πρέπει νά τονισθῇ ὅτι, γενικῶς, οἱ ἐκθέται a_i δέν ταυτίζονται μέ τούς στοιχειομετρικούς συντελεστές ν_i τῶν ἀντιστοιχῶν συστατικῶν εἰς τήν ἐξίσωσιν τῆς ἀντιδράσεως. Ἐπί παραδείγματι διὰ τās κάτωθι ἀντιδράσεις ἔχομεν:



Ἐάν a_i ἀναφέρωνται εἰς τά ἀντιδρώντα συστατικά, (a_i τῶν προϊόντων = 0), τότε ἡ ἔκφρασις

$$f(c_i) = \prod_i c_i^{a_i} \quad (\text{διὰ τά ἀντιδρώντα συστατικά})$$

εἶναι τῆς μορφῆς τοῦ νόμου τῆς δράσεως τῶν μαζῶν τῶν Guldberg καί Waage (1867). Δηλαδή, ἡ συνάρτησις αὐτή περιλαμβάνει τό γινόμενον τῶν συγκεντρώσεων τῶν ἀντιδρώντων συστατικῶν A, B, C, \dots , ἐκάστη τῶν ὁποίων εἶναι ὑψωμένη εἰς ὠρισμένην δύναμιν a, b, c κλπ. Ἄρα:

$$\text{ταχύτης} = k c_A^a c_B^b c_C^c \dots \quad (1.14)$$

Ἐκφράζοντες τήν ταχύτητα βάσει τῆς ἐλαττώσεως τῆς συγκεντρώσεως τοῦ ἀντιδρώντος συστατικοῦ A , ἔχομεν

$$-\frac{dc_A}{dt} = k c_A^a c_B^b c_C^c \dots \quad (1.15)$$

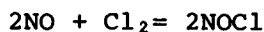
Ἐπομένως, ἀντιδράσεις αἱ ὁποῖαι ἀκολουθοῦν τήν ἀπλήν αὐτήν ἐξίσωσιν τῆς ταχύτητος καλοῦνται ἀντιδράσεις a τάξεως ὡς πρὸς τό ἀντιδρῶν συστατικόν A , b τάξεως ὡς πρὸς τό ἀντιδρῶν

συστατικόν Β καί C τάξεως ὡς πρὸς τὸ συστατικόν C κ.ο.κ. Ἡ ὀλική τάξις n τῆς ἀντιδράσεως εἶναι $n=a+b+c+\dots$

Οἱ πειραματικοὶ νόμοι τῆς ταχύτητος μιᾶς ἀντιδράσεως ἔχουν πρακτικὴν ἀξίαν, καθ' ὅσον δίδουν μίαν συνοπτικὴν ἐκφρασιν τῆς πορείας τῆς ἀντιδράσεως καὶ δύνανται νὰ χρησιμοποιηθοῦν εἰς τὸν ὑπολογισμόν τοῦ χρόνου ἀντιδράσεως, τῆς ἀποδόσεως καὶ τῶν καλυτέρων, οἰκονομικῶς, συνθηκῶν. Ἐπίσης προσφέρουν μίαν βάσιν διὰ τὸν μηχανισμόν τῆς ἀντιδράσεως. Πρέπει νὰ τονισθῇ ὅτι ἡ ἀπλῆ αὐτὴ ἐξάρτησις τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως ἐκ τῶν συγκεντρώσεων τῶν ἀντιδρώντων συστατικῶν, ἡ ὁποία εἶναι τῆς μορφῆς γινομένου δυνάμεων τῶν συγκεντρώσεων τούτων, δέν εἶναι γενικὴ. Πολλαὶ ἀντιδράσεις ἔχουν πλέον πολυπλόκους ἀλγεβρικὰς ἐκφράσεις τῆς ταχύτητος καὶ ἐπομένως ἡ τάξις τῆς ἀντιδράσεως, ὡς ὠρίσθη προηγουμένως, εἰς τὰς περιπτώσεις αὐτὰς δέν εἶναι χρήσιμος ἔννοια. Ὑπὸ ὠρισμένας ὁμως ὁριακὰς συνθήκας αὐταὶ δύνανται νὰ λάβουν τὴν μορφήν τῆς ἐξισώσεως (1.14) ὅτε καὶ χρησιμοποιεῖται ἡ ἔννοια αὐτή.

Γενικῶς, ὡς ἐλέχθη, ἡ τάξις τῆς ἀντιδράσεως δέν εἶναι, ὑποχρεωτικῶς, ἀκέραιος ἀριθμὸς, καθ' ὅσον εἶναι τὸ ἄθροισμα τῶν ἐκθετῶν τῶν συγκεντρώσεων εἰς τὴν διαφορικὴν ἐκφρασιν τῆς ταχύτητος διὰ τὴν ὀλικὴν ἀντίδρασιν, ἡ ὁποία εἶναι δυνατὸν νὰ περιλαμβάνη ἐπὶ μέρος στοιχειώδεις ἀντιδράσεις.

Ἡ ἀντίδρασις



εἶναι ἀντίδρασις τρίτης τάξεως· δευτέρας τάξεως ὡς πρὸς NO καὶ πρώτης τάξεως ὡς πρὸς Cl_2

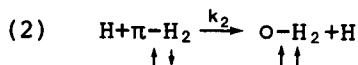
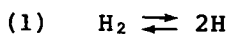
$$-\frac{d[\text{Cl}_2]}{dt} = k_3 [\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]$$

Ἡ θερμικὴ μετατροπὴ τοῦ παρα-ὕδρογόνου εἰς ὀρθο-ὕδρογόνον εἶναι 3/2 τάξεως, ἦτοι:

$$\pi\text{-H}_2 = \text{o-H}_2$$

$$-\frac{d[\pi\text{-H}_2]}{dt} = k_2 K^{1/2} [\text{H}_2]^{3/2}$$

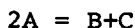
Οὕτω διά τήν ὡς ἄνω ἀντίδρασιν ἔχομεν:



Ἡ συγκέντρωσις τῶν ἀτόμων τοῦ ὑδρογόνου, βάσει τῆς ἰσορροπίας (1) εἶναι $[\text{H}] = K^{1/2} [\text{H}_2]^{1/2}$. Ἐπομένως ἡ ταχύτης μετατροπῆς τῆς (2) δίδεται ὑπό τῆς σχέσεως

$$-\frac{d[\pi\text{-H}_2]}{dt} = k_2 K^{1/2} [\text{H}_2]^{3/2}$$

Μη ἀκέραιαι τάξεις ὑποδηλοῦν πολύπλοκον μηχανισμόν. Ἡ τάξις τῆς ἀντιδράσεως δέν σχετίζεται, κατ'ἀνάγκην, μέ τούς στοιχειομετρικούς συντελεστάς τῆς ἐξισώσεως τῆς χημικῆς ἀντιδράσεως. Εἰς τήν χημικήν ἐξίσωσιν



ὁ στοιχειομετρικός συντελεστής τοῦ Α εἶναι 2. Τοῦτο δέν σημαίνει ὅτι $a=2$. Εἰς στοιχειώδεις ὁμοῦς ἀντιδράσεις, ἤτοι ἀπλᾶς ἀντιδράσεις αἱ ὁποῖαι λαμβάνουν χώραν εἰς ἓν στάδιον, ἀναμένεται ὅτι ἡ τάξις, ὡς πρός ἓν συστατικόν, θά ἴσοῦται πρός τόν στοιχειομετρικόν συντελεστήν τῆς ἐξισώσεως. Ἡ τάξις τῆς ἀντιδράσεως θά εὑρεθῇ πειραματικῶς ἐκ τοῦ νόμου ὁ ὁποῖος ἀνταποκρίνεται εἰς τά πειραματικά δεδομένα ἄνευ τῆς, ἐκ τῶν προτέρων, γνώσεως τοῦ μηχανισμοῦ τῆς ἀντιδράσεως. Ἡ τάξις εἶναι πειραματικόν μέγεθος σχετιζόμενον μέ τήν ἐξάρτησιν τῆς ταχύτητος ἐκ τῆς συγκεντρώσεως καί δέν πρέπει νά συγχέεται μέ τήν μοριακότητα τῆς ἀντιδράσεως, ἡ ὁποία σχετίζεται μέ τόν μηχανισμόν τῶν ἐνδιαμέσων στοιχειωδῶν ἀντιδράσεων (σταδίων) τῆς ὁλικῆς ἀντιδράσεως καί ἡ ὁποία εἶναι ὑποχρεωτικῶς μικρός ἀκέραιος ἀριθμός 1, 2 ἢ 3, ἀλλ' ὄχι μηδέν ἢ κλασματικὸς.

Ἡ σταθερά k καλεῖται "σταθερά ταχύτητος" ἢ "εἰδική ταχύτης" καί ἴσοῦται ἀριθμητικῶς πρός τήν ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως ὅταν αἱ συγκεντρώσεις τῶν ἀντιδρώντων συστατικῶν εἶναι ἴσαι πρός τήν μονάδα. Ὁ ὁρισμός αὐτός δίδει μίαν φυσικήν ἔννοιαν εἰς τήν σταθεράν ταχύτητος. Διά δεδομένην ἀντί-

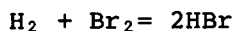
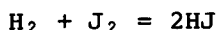
δρασιν και δεδομένην θερμοκρασίαν ή τιμή της k είναι σταθερά και αποτελεί μέτρον της χημικής "δραστηκότητας" του συστήματος. Έκάστη χημική αντίδρασις χαρακτηρίζεται από την τιμήν της k , διά δεδομένην θερμοκρασίαν, ή αναλυτική μορφή της οποίας θα δοθῆ ἀργότερον. Είναι προφανές ότι αι διαστάσεις της k ἐξαρτῶνται ἐκ της τάξεως της ἀντιδράσεως.

Βάσει της ἐξισώσεως ($-dc/dt=kc$) ἔχομεν $\left(\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \text{ s}^{-1}\right) \left(\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}\right) = \text{s}^{-1}$ και γενικῶς $\text{c}^{1-n} \text{ t}^{-1}$, ὅπου n ή ὀλική τάξις της ἀντιδράσεως. Π.χ. δι' ἀντίδρασιν πρώτης τάξεως ἔχομεν $\text{c}^0 \cdot \text{t}^{-1}$ και ἀρα αι διαστάσεις της k_1 είναι s^{-1} .

1.2. Μηχανισμός ἀντιδράσεων

Ἐλέχθη προηγουμένως ότι, γενικῶς, οἱ ἐκθέται τῶν συγκεντρώσεων εἰς την ἔκφρασιν της ταχύτητος δέν σχετίζονται, κατ'ἀνάγκην, μέ τούς στοιχειομετρικούς συντελεστάς της ἀντιδράσεως και τοῦτο διότι ή χημική ἐξίσωσις της ἀντιδράσεως δέν δίδει πληροφορίας ἐπί του μηχανισμοῦ της ἀντιδράσεως.

Ἐπί παραδείγματι, μολονότι ή ἀντίδρασις H_2 μετά του J_2 και Br_2 ἐκφράζεται διά παρομοίας ἐξισώσεως



έν τούτοις ή συναρτησιακή σχέσις μεταξύ ταχύτητος της ἀντιδράσεως και συγκεντρώσεως είναι διάφορος.

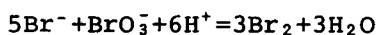
$$\frac{d[\text{HJ}]}{dt} = k_2 [\text{H}_2] [\text{J}_2]$$

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2}}{1+k' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$$

Ἡ διαφορά, ὡς θα ἴδωμεν, ὀφείλεται εἰς τόν διάφορον μηχανισμόν τῶν δύο ἀντιδράσεων. Εἰς την περίπτωσιν της ἀντιδράσεως H_2-Br_2 ή τάξις ἀντιδράσεως δέν ἔχει ἔννοιαν.

Ἡ ταχύτης, μετά της οποίας ἀποκαθίσταται ή ἰσορροπία, ἐξαρτᾶται ἐκ του μηχανισμοῦ της ἀντιδράσεως, ἐνῶ ή κατάσταση ἰσορροπίας είναι ἀνεξάρτητος του μηχανισμοῦ, της διαδι-

κασίας, και εξαρτάται μόνον από την μεταβολή της έλευθέρως ένθαλπίας. Έκ της μελέτης της ταχύτητας της αντιδράσεως υπό διαφόρους συνθήκας δυνάμεθα, ως ήδη έλέχθη, νά έχωμεν, εις ώρισμένας περιπτώσεις, πληροφορίας επί του μηχανισμού της αντιδράσεως. Τοῦτο όμως δέν είναι έπαρκές. Αί πλείσται τών χημικῶν αντιδράσεων είναι πολύπλοκοι, υπό την έννοιαν ὅτι ὁδεύουν δι'ένδιαμέσων σταδίων πρός τά τελικά προϊόντα. Ἐκαστον τῶν ένδιαμέσων σταδίων ἀποτελεῖ μίαν στοιχειώδη αντίδρασιν. Συνεπῶς, μεγίστης σπουδαιότητος είναι ἡ γνώσις τῶν γενικῶν χαρακτηριστικῶν τῶν διαφόρων δυνατῶν στοιχειωδῶν αντιδράσεων αἱ ὁποῖαι συνιστοῦν τήν ὀλικήν χημικήν αντίδρασιν. Ἐκάστη στοιχειώδης αντίδρασις χαρακτηρίζεται ἐκ τῆς μοριακότητος αὐτῆς. Ὁ ὅρος μοριακότης αντιδράσεως ἀναφέρεται εἰς τόν μοριακόν μηχανισμόν διὰ τοῦ ὁποῖου αὐτή λαμβάνει χώραν. Αἱ στοιχειώδεις αντιδράσεις χαρακτηρίζονται ὡς μονομοριακαί, δί-τρί-μοριακαί ἀναλόγως τοῦ ἀριθμοῦ τῶν μορίων τά ὁποῖα ὑπεισέρχονται, ὡς ἀντιδρώντα, εἰς τήν στοιχειώδη αντίδρασιν. Ὁ λόγος διὰ τόν ὁποῖον δέν έχομεν* ἀντιδράσεις μεγαλύτερας μοριακότητος δέν είναι ὅτι τοιαῦται ἀντιδράσεις δέν δύνανται νά λάβουν χώραν, ἀλλά διότι δέν δύνανται νά προσδιορισθοῦν, δεδομένου ὅτι ἕτεροι, πλέον ἀποδοτικά, διεργασίαι (κυρίως διμοριακαί) ὁδηγοῦν εἰς τό αὐτό προϊόν. Αἱ τριμοριακαί ἀντιδράσεις δέν είναι συνήθεις καθ' ὅσον ἡ πιθανότης συγκρούσεως τριῶν μορίων, μέ ἐπαρκῆ ἐνέργειαν καί τόν κατάλληλον προσανατολισμόν, είναι πολύ μικρά. Ἡ συχνότης τῶν τριμοριακῶν συγκρούσεων, εἰς ἀέριον φάσιν, ὑπολογίζεται κατά προσέγγισιν ἐκ τοῦ λόγου τῆς μοριακῆς διαμέτρου, σ , πρός τήν μέσην ἐλευθέραν διαδρομήν, λ . Εἰς πίεσιν 1 ἀτμ. $\lambda \approx 10^{-5}$ cm καί δεδομένου ὅτι $\sigma = 10^{-8}$ cm ἔπεται ὅτι ἡ συχνότης τῶν τριμοριακῶν θά είναι 1/1000 τῶν διμοριακῶν τοιούτων. Τετραμοριακαί ἀντιδράσεις δέν είναι γνωσταί. Ὑπάρχουν όμως ἐλάχισται ἀντιδράσεις τετάρτης τάξεως εἰς διαλύματα ὡς π.χ. ἡ αντίδρασις



Διὰ ταύτην έχομεν:

$$\text{ταχύτης} = k[\text{Br}^-][\text{BrO}_3^-][\text{H}^+]^2$$

Είναι επιτρεπτόν νά ὀμιλῶμεν περί τάξεως εἰς μίαν πολύπλοκον ἀντίδρασιν, ἐφ' ὅσον ἡ ταχύτης εἶναι ἀνάλογος τῶν συγκεντρώσεων ὑψωμένων εἰς δεδομένην δύναμιν, ἀλλά δέν ἔχει ἔννοιαν νά ὀμιλῶμεν διὰ τήν μοριακότητα ἐάν ὁ μηχανισμός εἶναι πολύπλοκος, δεδομένου ὅτι μία στοιχειώδης ἀντίδρασις περιλαμβάνει δύο μόρια, ἕτερα τρία κ.ο.κ.

Ἐάν ἔχωμεν τήν ἀντίδρασιν



καί ἡ ἀντίδρασις αὕτη ὀδεύη μέ σταθεράν ταχύτητα, ἦτοι:

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^0 = k$$

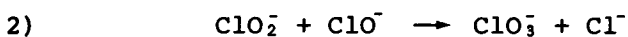
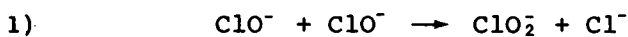
τότε ἡ ἀντίδρασις εἶναι μηδενικῆς τάξεως. Προφανῶς ὁμως δέν δύναται ν' ἀντιστοιχῆ εἰς μηδενικήν μοριακότητα. Εἰς τὰς περιπτώσεις αὐτάς ἡ ταχύτης καθορίζεται ἀπό ἑτέρους παράγοντας καί ὄχι ἀπό τήν συγκέντρωσιν (ὡς π.χ. ἀπό τήν ἀπορρόφησιν φωτός εἰς τὰς φωτοχημικὰς ἀντιδράσεις).

Ἐτέρα περίπτωσις εἰς τήν ὁποίαν μία ἀπλή κινητική μελέτη δέν ἀποκαλύπτει, κατ' ἄμεσον τρόπον, ὅτι μία οὐσία ὑπηρεῖται εἰς τήν ἀντίδρασιν εἶναι ἡ καταλυτική ἀντίδρασις: Ὁ καταλύτης εἶναι μία οὐσία ἡ ὁποία, ἐξ ὀρισμοῦ, ἐπηρεάζει τήν ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως χωρίς νά καταναλίσκεται. Συνεπῶς δύναται νά θεωρηθῆ ὡς οὐσία ἡ ὁποία εἶναι ταυτοχρόνως ἀντιδρῶν συστατικόν καί προϊόν τῆς ἀντιδράσεως, καί ὡς ἐκ τούτου ἡ συγκέντρωσις αὐτῶν παραμένει σταθερά. Τό γεγονός ὅτι ὑπηρεῖται εἰς τήν ἀντίδρασιν, καταφαίνεται ἐκ τῆς μετρήσεως τῆς ταχύτητος ὑπό διαφόρους συγκεντρώσεις τοῦ καταλύτου. Συνήθως εὐρίσκεται εὐθύγραμμος ἐξάρτησις.

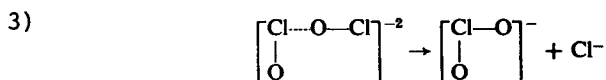
Ὡς ἐλέχθη, ἡ τάξις τῆς ἀντιδράσεως ἀναφέρεται εἰς τήν πειραματικήν κινητικήν ἐξίσωσιν ἐνῶ ἡ μοριακότης εἰς τόν μηχανισμόν. Ἀργότερον θά δειχθῆ ὅτι διὰ νά λάβῃ χώραν μία ἀντίδρασις, τὰ μόρια πρέπει νά ἀνυψωθοῦν εἰς κατάστασιν μεγαλύτερας ἐνεργείας, ὅτε καί σχηματίζουσιν τό ἐνεργόν σύμπλοκον. Ὑπό τήν ἔννοιαν ταύτην ὡς μοριακότης ἀντιδράσεως ὀρίζεται

ὁ ἀριθμὸς τῶν μορίων τὰ ὁποῖα σχηματίζουν τὸ ἐνεργὸν σύμπλοκον.

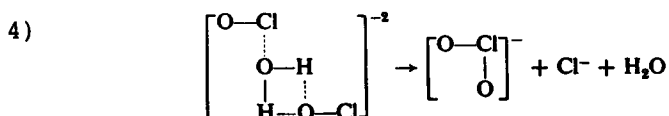
Γενικῶς, ἀπὸ κλασσικῆς πλευρᾶς, ὑπὸ τὸν ὄρον "μηχανισμὸς ἀντιδράσεως" ἐννοοῦμεν τὰς ἐπὶ μέρους στοιχειώδεις ἀντιδράσεις (αἱ ὁποῖαι δύνανται νὰ περιλαμβάνουν μόρια, ἄτομα, ρίζας, ἰόντα) καὶ αἱ ὁποῖαι ἐξηγοῦν τὴν παρατηρουμένην κινητικὴν συμπεριφορὰν. Αἱ ἐπὶ μέρους στοιχειώδεις ἀντιδράσεις λαμβάνουν χώραν διαδοχικῶς ἢ καὶ παραλλήλως καὶ δίδουν τὴν συνολικῶς παρατηρουμένην ἀντίδρασιν. Ὁ μηχανισμὸς δὲν δύναται νὰ προκύψῃ ἐκ τῆς στοιχειομετρικῆς ἐξισώσεως. Σήμερον ὁμοῦ δὲ ὁ ὄρος "μηχανισμὸς ἀντιδράσεως" περιλαμβάνει τὴν γνῶσιν ὄχι μόνον τῶν ἐνδιαμέσων σταδίων ἀλλὰ καὶ τὴν λεπτομερῆ στερεοχημικὴν ἀπεικόνισιν ἐκάστου σταδίου. Τοῦτο συνεπάγεται ὄχι μόνον τὴν γνῶσιν τῆς συνθέσεως τοῦ ἐνεργοῦ συμπλόκου (μεταβατικῆς καταστάσεως) ἐκ τῶν ἀτόμων ἢ μορίων τῶν ἀντιδρώντων ἀλλὰ καὶ τὴν γεωμετρίαν τοῦ ἐνεργοῦ συμπλόκου συναρτήσῃ τῶν διατομικῶν ἀποστάσεων καὶ γωνιῶν. Ἡ μεταβατικὴ κατάστασις ἀποτελεῖ ἓν ἐνδιάμεσον ἐνεργὸν σύμπλοκον τὸ ὁποῖον, ἐξ ὀρισμοῦ, δὲν δύναται νὰ ἀπομονωθῇ καὶ πρέπει νὰ θεωρηθῇ ὡς ἓν "μεταβατικὸν εἶδος" (in transit) τὸ ὁποῖον εὐρίσκεται ἐν ἰσορροπίᾳ μετὰ τῶν ἀντιδρώντων. Ἡ μετατροπὴ ὑποχλωριωδῶν ἰόντων εἰς χλωρικά ἰόντα λαμβάνει χώραν εἰς δύο στάδια



Τὸ πρῶτον στάδιον εἶναι τὸ βραδύ στάδιον καὶ συνεπῶς τὸ καθορίζει τὴν ταχύτητα ἀντιδράσεως. Ἡ ταχύτης σχηματισμοῦ τῶν χλωρικῶν ἰόντων εἶναι μεγάλη καὶ ἀνάλογος τοῦ τετραγώνου τῆς συγκεντρώσεως τῶν ὑποχλωριωδῶν ἰόντων. Πέραν τούτου τὰ ClO_2 δύνανται νὰ παρασκευασθοῦν κεχωρισμένως καὶ ἡ ταχύτης ἀντιδράσεώς των μὲ ὑποχλωριώδη ἰόντα εἶναι ταχεῖα. Ἐκ τούτου προκύπτει ὁ μηχανισμὸς τῆς ἀντιδράσεως (στάδια 1,2) κατὰ τὸν κλασσικόν (καὶ παλαιότερον) ὀρισμόν. Εἰς τὸν νέον ὀρισμόν ἔχομεν τὸ στάδιον (3), ἥτοι μεταφορὰν ἐνὸς ἀτόμου ὀξυγόνου μετὰξὺ ἰόντων, κατὰ τὸ σχῆμα (3).



Ὁ μηχανισμός αὐτός ἐπιτρέπει τήν ὑπαγωγὴν τῆς ἀντιδράσεως αὐτῆς εἰς μίαν γενικωτέραν κατηγορίαν ὁμοίων ἀντιδράσεων, ὥστε νά δικαιολογηθῇ ἡ ἐξάρτησις τῆς ταχύτητος ἀντιδράσεως ἐκ τοῦ pH τοῦ διαλύματος καί ἐκ τῆς ἀντικαταστάσεως τῶν ἰόντων τῶν ἀλογόνων π.χ. χλωρίου ὑπό βρωμίου. Ἡ στερεοχημική αὐτή ἀπεικόνισις ὁδηγεῖ καί εἰς ἕτερον πιθανόν μηχανισμόν, τῆς μὴ ἰσοτιμίας τοῦ ἀτόμου τοῦ ὀξυγόνου. Ὁ διαλύτης δύναται νά λάβῃ μέρος εἰς τό ἐνδιάμεσον στάδιον (4) κατὰ τό σχῆμα



Εἰς τήν περίπτωσιν αὐτήν τά προϊόντα εἶναι ὅμοια, εἴτε συμμετέχει ὁ διαλύτης εἴτε ὄχι. Ἐάν ἡ σχέσις (3) ἢ (4) εἶναι πλέον ἀκριβῆς ἢ ὄχι εἶναι θεωρητικῆς σημασίας. Ἐάν ὅμως λάβωμεν ὑπ' ὄψιν, ὅτι ἡ ὑδρόλυσις ὀργανικῶν ἀλογονιδίων μέ ἀσύμμετρον ἄτομον ἀνθρακος δύναται νά ὁδηγήσῃ εἰς ἀλκοόλην μέ σύγχρονον ἀναστροφήν τῆς ἀπεικονίσεως, τότε ἡ ἀναγκαιότης τῆς λεπτομεροῦς ἀπεικονίσεως καθίσταται πρόδηλος. Ἡ χρῆσις ἰσοτόπων δύναται νά δώσῃ πολυτίμους πληροφορίας ἐπί τοῦ μηχανισμοῦ τῶν ἀντιδράσεων. Οὕτω διὰ τήν ἀντίδρασιν ἰσοτοπικῆς ἀνταλλαγῆς τούτων εὐρέθη ὅτι ἡ ταχύτης ἀναστροφῆς εἶναι ἴση πρὸς τήν ταχύτητα τῆς ἰσοτοπικῆς ἀνταλλαγῆς. Κατὰ ταῦτα, μολονότι ἡ κινητικὴ τῆς ἀντιδράσεως εἶναι λίαν χρήσιμος διὰ τόν καθορισμόν τῶν στοιχειωδῶν ἀντιδράσεων, ἡ στερεοχημική ἀπεικόνισις ἀπαιτεῖ τήν χρησιμοποίησιν ἐτέρων μὴ κινητικῶν μεθόδων (χρῆσιν ἰσοτόπων, φασματοσκοπίαν κλπ).

Ἡ αὔξησις παραγωγῆς ἰσοτόπων διαφόρων στοιχείων ὁδηγεῖ εὐθέως εἰς εὐρυτέραν ἐφαρμογὴν τῶν ραδιοχημικῶν μεθόδων εἰς τήν μελέτην ἀντιδράσεων, ὁ μηχανισμός τῶν ὁποίων δυσκόλως καθορίζεται δι' ἄλλων μεθόδων. Οὕτω τό πρόβλημα τῆς

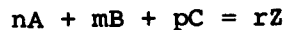
συμβολής του διαλύτου H_2O εις διαφόρους αντιδράσεις δύνανται νά αντιμετωπισθῇ διά τῆς χρήσεως ὕδατος περιέχοντος ^{18}O ἢ D . Ἐπομένως, διά τήν πλήρη μελέτην μιᾶς αντιδράσεως καθίσταται ἀναγκαία ἡ χρησιμοποίησις περισσοτέρων τῆς μιᾶς (κινητικῶν καί μή) μεθόδων.

Ἐν πάσῃ ὁμῶς περιπτώσει, πρέπει νά τονισθῇ ὅτι τά πειραματικά, κινητικά κλπ. δεδομένα δύνανται νά ἐρμηνευθοῦν διά περισσοτέρων τοῦ ἑνός μηχανισμῶν. Δηλαδή ὑπάρχουν καί ἕτεροι μηχανισμοί σύμφωνοι πρός τά πειραματικά δεδομένα. Τά ἀποτελέσματα ἐκ κινητικῶν μετρήσεων (καί ἄλλων πειραμάτων) ἀποδίδουν πραγματικᾶς σχέσεις. Ὁ μηχανισμός ἀποτελεῖ θεωρητικόν ὑπόδειγμα τό ὁποῖον δημιουργεῖται διά νά ἐξηγήσῃ τὰς εὐρεθείσας πειραματικᾶς σχέσεις. Οὐδέποτε δύνανται νά θεωρηθῇ ὡς ἀπόδειξις ὑπό τήν μαθηματικὴν ἔννοιαν. Συνεπῶς ἡ κινητικὴ μελέτη καί τά ἄλλα πειραματικά δεδομένα δέν ὀδηγοῦν μονοσημάντως εἰς ἓνα μηχανισμόν. Ἔτερα, νεώτερα, δεδομένα εἶναι δυνατόν νά ὀδηγήσουν εἰς τήν διατύπωσιν ἑνός νέου μηχανισμοῦ. Δεχόμενοι συνεπῶς ἓνα μηχανισμόν αντιδράσεως πρέπει νά προσθέτωμεν "ὁ πιθανώτερος μηχανισμός". Ὁ βαθμός βεβαιότητος διά τινά μηχανισμόν δέν δύνανται νά εἶναι μεγαλύτερος τῆς βεβαιότητος μετά τῆς ὁποίας καθωρίσθῃ ὁ μηχανισμός αὐτός.

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 2

2.1. Συσχέτισις φυσικῶν ἰδιοτήτων καί συγκεντρώσεων

Ἡ χημικὴ ἀνάλυσις, ὡς ἤδη ἀνεφέρθη, δίδει ἀπ' εὐθείας τὴν τιμὴν τῆς συγκεντρώσεως. Αἱ φυσικαὶ μέθοδοι ἔχουν τὸ πλεονέκτημα τῆς ταχείας καί συνεχοῦς μετρήσεως, ἀλλὰ καί τὸ μειονέκτημα ὅτι δέν δίδουν ἀπ' εὐθείας τὰς τιμὰς τῆς συγκεντρώσεως. Πέραν τούτου τὰ σφάλματα λόγῳ παραπλευρῶν ἀντιδράσεων εἶναι δυνατόν νά μεγιστοποιηθοῦν, ὡς π.χ. εἰς φασματοφωτομετρικὰς μελέτας ὅταν ἔχομεν ἐλαχίστας ποσότητας ἰσχυρῶς χρωματισμένων παραπροϊόντων ἢ προσμίξεων, αἱ ὁποῖαι δύνανται νά καταστήσουν ἀσαφῆ τὴν μέτρησιν τῶν ἐπιζητούμενων ἰδιοτήτων. Διὰ τὴν χρησιμοποίησιν μιᾶς φυσικῆς μεθόδου πρέπει ἡ μετρούμενη τιμὴ τῆς φυσικῆς ἰδιότητος τῶν ἀντιδρώντων νά διαφέρῃ τῆς τῶν προϊόντων. Ἐτέρα προϋπόθεσις εἶναι ὅτι αὐτὴ πρέπει νά μεταβάλλεται, κατὰ τρόπον ἀπλοῦν, μετὰ τῆς συγκεντρώσεως. Ἡ πλέον ἀπλὴ καί χρήσιμος σχέσις εἶναι ἡ παρέχουσα τὴν φυσικὴν ἰδιότητα ὡς εὐθύγραμμον συνάρτησιν τῆς συγκεντρώσεως. Θεωρήσωμεν τὴν ἀντίδρασιν:



ὅπου Z = προϊόντα.

Ἐστω λ ἡ τιμὴ τῆς φυσικῆς ἰδιότητος εἰς χρόνον t, τότε:

$$\lambda = \lambda_M + \lambda_A + \lambda_B + \lambda_C + \lambda_Z \quad (2.1)$$

ὅπου ὁ πρῶτος ὅρος περιλαμβάνει τὴν συνεισφορὰν τοῦ διαλύ-

του και οι άλλοι όροι μεταβάλλονται μετά της συγκεντρώσεως, ως π.χ.

$$\lambda_A = k_A [A]$$

$$\text{είτε} \quad \lambda_A = k_A [A] + q \quad (2.2)$$

όπου k_A και q σταθεραί.

Έστω ότι η άρχική συγκέντρωσις τῶν αντιδρώντων είναι a, b , και c αντίστοιχως. Εάν x είναι η μεταβλητή της αντιδράσεως τότε εἰς χρόνον t θά ἔχωμεν:

$$\lambda = \lambda_M + k_A (a - nx) + k_B (b - mx) + k_C (c - px) + k_Z rx \quad (2.3)$$

καί

$$\lambda_0 = \lambda_M + k_A a + k_B b + k_C c \quad (2.4)$$

$$\lambda_\infty = \lambda_M + k_B \left(b - \frac{ma}{n} \right) + k_C \left(c - \frac{pa}{n} \right) + k_Z \frac{ra}{n} \quad (2.5)$$

όπου λ_0 και λ_∞ είναι αἱ ἀρχικαί και τελικαί τιμαί τοῦ λ . Εἰς τήν ἐξίσωσιν (2.5) ὑποτίθεται ὅτι τό ἀντιδρῶν συστατι - κόν A παρίσταται εἰς περιορισμένην ποσότητα.

Ἀφαιροῦντες τήν (2.4) ἀπό τήν (2.5) λαμβάνομεν:

$$\lambda_\infty - \lambda_0 = k_Z \frac{ra}{n} - k_A a - k_B \frac{ma}{n} - k_C \frac{pa}{n} \quad (2.6)$$

καί δι' ἀφαιρέσεως τῆς (2.4) ἀπό τήν (2.3) θά ἔχωμεν:

$$\lambda - \lambda_0 = k_Z rx - k_A nx - k_B mx - k_C px \quad (2.7)$$

Ἄρα δυνάμεθα νά γράψωμεν:

$$\lambda - \lambda_0 = x \Delta k, \quad \lambda_\infty - \lambda_0 = \frac{\alpha}{n} \Delta k \quad \text{καί} \quad \lambda_\infty - \lambda = \left(\frac{\alpha}{n} - x \right) \Delta k \quad (2.8)$$

όπου

$$\Delta k = k_Z r - k_A n - k_B m - k_C p$$

Ἐκ τούτων λαμβάνομεν τάς κινητικῶς χρησίμους σχέσεις

$$\frac{nx}{\alpha} = \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_\infty - \lambda_0} = \frac{\lambda_0 - \lambda}{\lambda_0 - \lambda_\infty} \quad \text{καί} \quad \frac{\alpha}{\alpha - nx} = \frac{\lambda_\infty - \lambda_0}{\lambda_\infty - \lambda} \quad (2.9)$$

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω προκύπτει και

$$\frac{b}{b - mx} = \frac{(b/\alpha)(\lambda_\infty - \lambda_0)}{(b/\alpha)(\lambda_\infty - \lambda_0) - (m/n)(\lambda - \lambda_0)} \quad \text{κλπ.} \quad (2.10)$$

Αί σχέσεις αὔται ἀπλοποιούνται ἐάν $b/a=m/n$ κλπ.

Ἐπί παραδείγματι διὰ τήν πίεσιν θά ἔχωμεν:

$$\frac{nx}{\alpha} = \frac{P - P_0}{P_\infty - P_0} \quad \text{καί} \quad \frac{\alpha - nx}{\alpha} = \frac{P_\infty - P}{P_\infty - P_0} \quad (2.11)$$

Ἐάν εἰς διάλυμα μετρηται ἡ ἀντίστασις, ἡ ὁποία εἶναι ἀντιστρόφως ἀνάλογος τῆς συγκεντρώσεως, θά ἔχωμεν:

$$\frac{nx}{\alpha} = \frac{1/R - 1/R_0}{1/R_\infty - 1/R_0} = \frac{(R_0 - R)R_\infty}{R(R_0 - R_\infty)} \quad (2.12)$$

καί

$$\frac{\alpha}{\alpha - nx} = \frac{1/R_\infty - 1/R_0}{1/R_\infty - 1/R} = \frac{(R_\infty - R_0)R}{R_0(R_\infty - R)} \quad (2.13)$$

Ἐάν $n=1$, ἐκ τῆς ἐξισώσεως (2.9) προκύπτει:

$$\frac{\alpha}{\alpha - x} = \frac{\lambda_\infty - \lambda_0}{\lambda_\infty - \lambda}$$

Εἰς μίαν ἀντίδρασιν πρώτης τάξεως, ὡς θά ἴδωμεν περαιτέρω, ἔχομεν:

$$kt = \ln \frac{\alpha}{\alpha - x}$$

καί ἄρα:

$$kt = \ln \frac{\lambda_\infty - \lambda_0}{\lambda_\infty - \lambda}$$

2.2. Ἀνάλυσις πειραματικῶν ἀποτελεσμάτων

Κατά τήν μελέτην τῆς κινητικῆς μιᾶς ἀντιδράσεως μετρεῖται, κατά τρόπον ἀμεσον ἢ ἐμμεσον, ἡ συγκεντρωσις εἰς διαφόρους χρόνους. Τό πρόβλημα συνεπῶς εἶναι νά ἐκφράσωμεν αὐτήν διὰ μιᾶς ἐξισώσεως, ἡ ὁποία συνδέει τήν ταχύτητα μέ τās συγκεντρώσεις, καί νά καθορίσωμεν τήν τάξιν καί τήν σταθεράν ταχύτητος.

Ἐπάρχουν δύο κύριαι μέθοδοι προσδιορισμοῦ τῆς τάξεως καί τῆς σταθερᾶς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως:

- 1) Ἡ μέθοδος τῆς ὀλοκληρώσεως
- 2) Ἡ διαφορική μέθοδος.

2.3. Μέθοδος Ὀλοκληρώσεως

Κατά τήν μέθοδον αὐτήν ἐκκινουμέν με τήν ἐξίσωσιν τα-

χύτητος, τήν ὁποίαν θεωροῦμεν ὡς ἀποδίδουσιν τὰς πειραματι-
μὰς τιμὰς τῆς συγκέντρωσεως συναρτήσῃ τοῦ χρόνου. Ἐάν π.χ.
θεωρήσωμεν ὅτι ἀκολουθεῖ τήν ἀντίδρασιν πρώτης τάξεως, ἐκ-
κινουῦμεν ἐκ τῆς διαφορικῆς σχέσεως

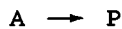
$$-\frac{dc}{dt} = kc \quad (2.14)$$

ὅπου c ἡ συγκέντρωσις τοῦ ἀντιδρώντος συστατικοῦ.

Ἡ ἐξίσωσις αὕτη ὀλοκληροῦται καί δίδει τήν c ὡς ἀναλυτικὴν
συνάρτησιν τοῦ t . Δι' ἀντικαταστάσεως τῶν πειραματικῶν τιμῶν
 c καί t εἰς τήν ὀλοκληρωμένην ἐξίσωσιν, εὐρίσκομεν, ἐκ τῆς
τιμῆς τῆς σταθερᾶς ταχύτητος k , ἐάν πράγματι ἡ ἀντίδρασις
εἶναι τῆς τάξεως αὐτῆς. Ἐάν δέν ὑπάρχη σύμπτωσις, ὡς πρὸς
τὰς τιμὰς k , δοκιμάζομεν ἑτέραν ἐξίσωσιν ταχύτητος (π.χ. δευ-
τέρας τάξεως κλπ.) μέχρις ὅτου ἔχομεν ἱκανοποιητικὴν σύμπτω-
σιν ὡς πρὸς τήν τιμὴν k .

2.3.1. Ἀντιδράσεις πρώτης τάξεως

Ἐστω ὅτι ἔχομεν τήν ἀντίδρασιν



Ἐπιθέτομεν ὅτι εἰς χρόνον $t=0$, ἡ συγκέντρωσις τοῦ A εἶναι
 a , τοῦ δέ προϊόντος P εἶναι μηδέν. Μετά χρόνον t ἡ συγκέν-
τρωσις τοῦ P εἶναι x καί τοῦ A εἶναι $a-x$. Ἡ ταχύτης σχημα-
τισμοῦ τοῦ προϊόντος P εἶναι dx/dt καί συνεπῶς διὰ πρώτης
τάξεως ἀντίδρασιν ἔχομεν:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x) \quad (2.15)$$

Ἐκ ταύτης λαμβάνομεν:

$$\frac{dx}{a-x} = kdt, \quad -\ln(a-x) = kt+C \quad (2.16)$$

ὅπου C ἡ σταθερά ὀλοκληρώσεως. Ἡ σταθερά αὕτη ὑπολογίζεται
ἐκ τῆς ὀριακῆς συνθήκης ὅτι διὰ $t=0$, $x=0$. Ἄρα:

$$C = -\ln a$$

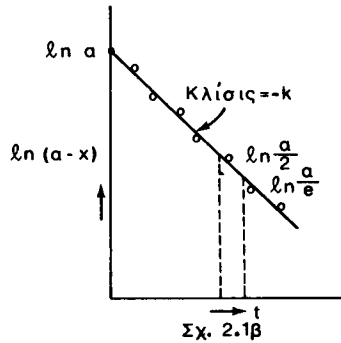
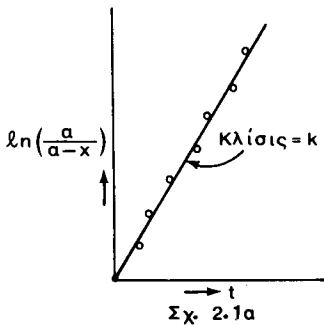
Ἐπομένως:

$$\ln \left(\frac{a}{a-x} \right) = kt \Rightarrow \frac{a}{a-x} = e^{kt} \quad (2.17)$$

$$\text{καί} \quad (a-x) = ae^{-kt} \quad , \quad \text{εἴτε} \quad x = a(1 - e^{-kt}) \quad (2.18)$$

Ἐπὶ τῶν ἀνωτέρω ὑπάρχουν διάφοροι τρόποι νὰ ἐξακριβώσωμεν ἐάν αἱ ἐξισώσεις αὐταὶ συμφωνοῦν μὲ τὰ πειραματικὰ δεδομένα.

α) Ἡ γραφικὴ μέθοδος παρέχεται εἰς τὸ σχῆμα (2.1α), καὶ τὸ σχῆμα (2.1β).



Εἰς διάγραμμα $\ln[a/(a-x)] = f(t)$, τὰ πειραματικὰ σημεῖα, βάσει τῆς ἐξισώσεως $\ln \frac{a}{a-x} = kt$, πρέπει νὰ κεῖνται ἐπ' εὐθείας διερχομένης διὰ τῆς ἀρχῆς τῶν ἀξόνων καὶ μὲ κλίσιν ἴσην πρὸς τὴν σταθερὰν k .

Ὁμοίως, εἰς διάγραμμα $\ln(a-x) = f(t)$ λαμβάνομεν, βάσει τῆς ἐξισώσεως

$$\ln(a-x) = \ln a - kt$$

εὐθεῖαν μὲ κλίσιν $-k$.

β) Ἡ ὑπολογιστικὴ μέθοδος συνίσταται εἰς τὴν ἀντικατάστασιν τῶν πειραματικῶν τιμῶν τῶν συγκεντρώσεων εἰς τὴν ἐξίσωσιν

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad (2.19)$$

διὰ διαφόρους χρόνους. Ἐάν ἡ εὐρισκομένη ἐκάστοτε τιμὴ τῆς k εἶναι σταθερά, τότε πράγματι ἡ ἀντίδρασις εἶναι πρώτης τάξεως, ἄλλως πρέπει νὰ δοκιμασθῇ ἐξίσωσις ἐτέρας τάξεως. Διὰ τὰ ὅρια μεταξύ x_1, x_2 ὡς καὶ t_1, t_2 , ἔχομεν τὴν σχέσηιν:

$$\ln \frac{a-x_1}{a-x_2} = k(t_2 - t_1)$$

γ) Ἐτερον κριτήριο ἀντιδράσεως πρώτης τάξεως εἶναι ὁ χρόνος ὑποδιπλασιασμοῦ τῆς ἀντιδράσεως, ὁ ὁποῖος ὀρίζεται ὡς ὁ ἀπαιτούμενος χρόνος ἵνα ἡ ποσότης τῆς ἀντιδρώσης οὐσίας ἐλαττωθῇ εἰς τὸ ἥμισυ τῆς ἀρχικῆς τῆς τιμῆς. Ὁ χρόνος αὐτός εὐρίσκεται ἐκ τῆς ἐξισώσεως (2.18)

$$a-x = ae^{-kt}$$

θέτοντες $a-x = a/2$, διὰ $t = t_{1/2}$

$$\delta\tau\epsilon \quad \frac{a}{2} = ae^{-kt_{1/2}}$$

$$\epsilon\upsilon\acute{\rho}\iota\sigma\kappa\omicron\mu\epsilon\nu \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (2.20)$$

Ἡ σταθερά ταχύτητος, κατὰ ταῦτα, συνδέεται μὲ τὸν χρόνον ὑποδιπλασιασμοῦ δι' ἀπλῆς σχέσεως. Ὁ $t_{1/2}$, διὰ τὰς ἀντιδράσεις πρώτης τάξεως, εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς ἀρχικῆς συγκεντρώσεως τῆς ἀντιδρώσης οὐσίας. Δηλαδή ὁ $t_{1/2}$ δέν δύναται νά μεταβληθῇ διὰ μεταβολῆς τῆς ἀρχικῆς συγκεντρώσεως. Ἡ ραδιενεργός διάσπασις τῶν πυρήνων ἀκολουθεῖ πάντοτε ἀντίδρασιν πρώτης τάξεως. Ἡ ταχύτης τῆς ραδιενεργοῦ διασπάσεως δίδεται ὑπὸ τῆς σχέσεως

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N \quad (2.21)$$

ὅπου N ὁ ἀριθμὸς τῶν πυρήνων εἰς χρόνον t καὶ λ ἡ σταθερά διασπάσεως. Ἐκ ταύτης προκύπτει:

$$-\frac{dN}{N} = -d \ln N = \lambda dt \Rightarrow \ln N = -\lambda t + C$$

καὶ διὰ τὴν ὀριακὴν συνθήκην $t=0$,

$$C = \ln N_0$$

ὅπου N_0 ὁ ἀρχικὸς ἀριθμὸς τῶν πυρήνων.

$$\text{Ἄρα:} \quad \ln N = -\lambda t + \ln N_0$$

καὶ

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (2.22)$$

Ἡ σταθερά διασπάσεως, λ , ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὴν σταθερὰν ταχύτητα τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων, k , δὲν ἐξαρτᾶται ἐκ τῶν ἐξωτερικῶν ἐπιδράσεων ὡς π.χ. Τ κλπ. Ἐν τούτοις ὑπάρχουν ἐλάχισται περιπτώσεις, κατὰ τὰς ὁποίας ἡ λ ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ ἀμέσου περιβάλλοντος τοῦ πυρήνος, ὡς π.χ. εἰς περιπτώσεις συλλήψεως ἠλεκτρονίου, ἢ ἐσωτερικῆς μετατροπῆς.

Ἡ μέση διάρκεια ζωῆς τ τῶν πυρήνων εἶναι ἴση πρὸς $\frac{1}{\lambda}$.

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{1}{N_0} \int_0^{\infty} t dN = \frac{1}{N_0} \int_0^{\infty} t \lambda N dt = \frac{1}{N_0} \int_0^{\infty} \lambda t N_0 e^{-\lambda t} dt = \int_0^{\infty} \lambda t e^{-\lambda t} dt = - \int_0^{\infty} t d(e^{-\lambda t}) = \\ &= - \left[t e^{-\lambda t} \right]_0^{\infty} + \int_0^{\infty} e^{-\lambda t} dt = - \frac{1}{\lambda} \left[e^{-\lambda t} \right]_0^{\infty} = \frac{1}{\lambda} \end{aligned} \quad (2.23)$$

θέτοντες εἰς τὴν ἐξίσωσιν ($N = N_0 e^{-\lambda t}$), $\tau = \frac{1}{\lambda}$ λαμβάνομεν $N = N_0/e$. Δηλαδή ἡ μέση διάρκεια ζωῆς ἰσοῦται πρὸς τὸν χρόνον ὁ ὁποῖος ἀπαιτεῖται ἵνα ὁ ἀρχικὸς ἀριθμὸς, N_0 , τῶν πυρήνων ἐλαττωθῇ εἰς τὸ $1/e$ αὐτοῦ, ἥτοι εἰς τὸ 36,7%. Μεταξὺ $t_{1/2}$ καὶ τ ὑπάρχει ἡ σχέση:

$$\tau = \frac{1}{\lambda} = \frac{t_{1/2}}{\ln 2} = \frac{t_{1/2}}{0,693} = 1,45 t_{1/2} \quad (2.24)$$

Ἐκ τῆς σχέσεως ($N = N_0 e^{-\lambda t}$) λαμβάνομεν

$$N = N_0 e^{-\lambda t} = N_0 e^{-\ln 2 t / t_{1/2}} = N_0 \left(\frac{1}{2} \right)^{t/t_{1/2}}$$

Ἄρα διὰ $t = t_{1/2}$, $N = N_0/2$

$$t = 10 t_{1/2} \quad N = N_0 \left(\frac{1}{2} \right)^{10} \approx \frac{N_0}{1000}$$

Δηλαδή μετὰ χρόνον ἴσον πρὸς $10 t_{1/2}$ ὁ ἀριθμὸς τῶν πυρήνων ἐλαττοῦται εἰς τὸ $1/1000$ αὐτοῦ.

Εἰς τὰς χημικὰς ἀντιδράσεις πρώτης τάξεως ἔχομεν $c = c_0 e^{-kt}$ καὶ μετὰ χρόνον $10 t_{1/2}$ ἡ συγκέντρωσις ἐλαττοῦται εἰς τὸ $1/1000$ τῆς ἀρχικῆς τιμῆς τῆς συγκεντρώσεως c , ὁ δὲ λόγος $\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{k} = \tau$ καλεῖται χρόνος ἀποκαταστάσεως.

δ) Μ έ θ ο δ ο ς G u g g e n h e i m

Διὰ τὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν ἡ ἀρχικὴ τιμὴ τῆς

συγκεντρώσεως ή ή τελική τοιαύτη, δέν εἶναι γνωσταί, ὁ Guygenheim περιγράφει μέθοδον εὐρέσεως τῆς σταθερᾶς ταχύτητος ἀντιδράσεως πρώτης τάξεως διὰ προσδιορισμοῦ τῆς ποσότητος ἢ ὁποῖα ἀντέδρασε, ἐκ μετρήσεων φυσικῆς τινος ιδιότητος τοῦ συστήματος, εἰς ἴσα ἐκάστοτε χρονικά διαστήματα Δ .

Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἔχομεν:

$$\lambda_t - \lambda_\infty = (\lambda_0 - \lambda_\infty) e^{-kt} \quad (2.25)$$

$$\lambda_{t+\Delta} - \lambda_\infty = (\lambda_0 - \lambda_\infty) e^{-k(t+\Delta)} \quad (2.26)$$

ὅπου λ_t καὶ $\lambda_{t+\Delta}$ αἱ τιμαὶ τῆς φυσικῆς ιδιότητος εἰς χρόνους t καὶ $t+\Delta$. Παρόμοιαι ἐξισώσεις ἰσχύουν διὰ t_1 καὶ $t_1+\Delta$ κ.ο.κ.

Ἐκ τῶν ἐξισώσεων τούτων ἔχομεν:

$$\lambda_t - \lambda_{t+\Delta} = (\lambda_0 - \lambda_\infty) e^{-kt} (1 - e^{-k\Delta})$$

εἴτε

$$kt + \ln(\lambda_t - \lambda_{t+\Delta}) = \ln[(\lambda_0 - \lambda_\infty)(1 - e^{-k\Delta})] = \text{σταθερόν} \quad (2.27)$$

Διάγραμμα $\ln(\lambda_t - \lambda_{t+\Delta}) = f(t)$ δίδει εὐθεῖαν γραμμὴν μέ κλίσιν $-k$.

Δηλαδή λαμβάνεται μία σειρά μετρήσεων r μιᾶς φυσικῆς ιδιότητος (π.χ. ὄγκος κλπ.) εἰς κανονικά χρονικά διαστήματα, ἥτοι $r_1, r_2, r_3 \dots r_n$, εἰς χρόνους $t_1, t_2, t_3 \dots t_n$. Κατόπιν λαμβάνεται μία δευτέρα σειρά μετρήσεων r' εἰς ἴσον χρονικὸν διάστημα Δ μετὰ τὸν ἀντίστοιχον χρόνον ἀναγνώσεως τῆς τιμῆς r , ἥτοι $r'_1, r'_2, r'_3 \dots r'_n$ εἰς χρόνους $t_1+\Delta, t_2+\Delta, t_3+\Delta \dots t_n+\Delta$.

Διὰ τὰς δύο σειρὰς μετρήσεων δύναται νά χρησιμοποιηθῇ ἡ ἐξίσωσις

$$\ln c = -kt + B$$

εἰς τὴν ὁποῖαν ἡ c εἶναι ἀνάλογος εἴτε τῆς $(r_\infty - r_n)$ εἴτε τῆς $(r_\infty - r'_n)$, B ἡ σταθερὰ ὁλοκληρώσεως καὶ r_∞ ἡ κοινὴ τιμὴ εἰς $t = \infty$.

Ἐκ ταύτης, δι' ἀντικαταστάσεως, λαμβάνομεν:

$$\ln(r_\infty - r_n) = -kt_n + B$$

καί

$$\ln(r_{\infty} - r_n') = -k(t_n + \Delta) + D$$

όπου ή σταθερά D περιλαμβάνει τήν σταθεράν ολοκληρώσεως B καί τήν σταθεράν αναλογίας.

Έκ τών έξιώσεων τούτων λαμβάνομεν

$$(r_n' - r_n) = e^{-kt_n} \frac{1 - e^{-k\Delta}}{e^{-D}}$$

$$\text{είτε } 2,3 \log(r_n' - r_n) = -kt_n + 2,3 \log \frac{1 - e^{-k\Delta}}{e^{-D}} \quad (2.28)$$

Ο τελευταίος όρος τής έξιώσεως αύτης είναι σταθερός καί ώς έκ τούτου ή τιμή τής σταθεράς ταχύτητος k προσδιορίζεται γραφικώς έκ τής κλίσεως τής καμπύλης $\log(r_n' - r_n) = f(t)$.

Είς τās μετρήσεις τής ίδιας αντίδράσεως, διά διαφόρους άρχικās συγκεντρώσεις, τό ίσον χρονικόν διάστημα Δ δύναται νά είναι διπλάσιον του πρώτου. Έπί παραδείγματι διά συγκέντρωσιν $N/2$, $\Delta = 5 \text{ min}$, καί διά συγκέντρωσιν $N/5$, $\Delta = 10 \text{ min}$ κλπ.

Διά καλήν ακρίβειαν τό διάστημα Δ πρέπει νά είναι δύο ή τρεις φορές μεγαλύτερον του $t_{1/2}$ τής αντίδράσεως. Έπέκτασις τής μεθόδου ταύτης καί δι' αντίδράσεις άνωτέρας τάξεως, διευτυώθη υπό τών Roseveare καί Sturtevant.

2.3.2 Αντιδράσεις μηδενικής τάξεως

Είς τοιαύτας αντίδράσεις ή ταχύτης δέν έπηρεάζεται άπό μεταβλητάς τών συγκεντρώσεων καί ή κινητική έξιώσις αυτών είναι:

$$- \frac{dc_A}{dt} = \frac{dx}{dt} = kc_A^0 = k \quad (2.29)$$

όπου x ή συγκέντρωσις του προϊόντος καί c_A ή συγκέντρωσις του αντιδρώντος συστατικού A. Δι' ολοκληρώσεως λαμβάνομεν:

$$x = kt + C \quad (2.30)$$

Διά $t=0$, $x=0$ καί άρα $C=0$. Έπομένως:

$$x = kt, \text{ είτε } [c_A]_0 - c_A = kt \quad (2.31)$$

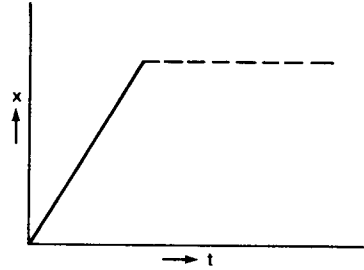
Διά τόν ύπολογισμόν του χρόνου ύποδιπλασιασμού, $t_{1/2}$ θέτομεν

$$x = \frac{[C_A]_0}{2} \quad \text{ή} \quad c_A = [C_A]_0/2 \quad \text{ότε λαμβάνομεν}$$

$$t_{1/2} = \frac{[C_A]_0}{2k} \quad (2.32)$$

Δηλαδή εις τας αντιδράσεις μηδενικής τάξεως ο χρόνος υποδιπλασιασμού είναι ανάλογος της αρχικής συγκεντρώσεως.

Αύξεις της αρχικής συγκεντρώσεως αύξάνει τον χρόνο της καταναλώσεως. Θέτοντες $x=f(t)$ λαμβάνομεν την καμπύλην του σχήματος (2.2). Δέν είναι γνωσταί αντιδράσεις μηδενικής τάξεως εις αέριον φάσιν, αλλά είναι γνωσταί εις έτερογενή συστήματα και διαλύματα.

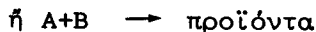


Σχ. 2.2

2.3.3 Αντιδράσεις δευτέρας τάξεως

Η απλουστερά περίπτωση αντιδράσεως δευτέρας τάξεως είναι εκείνη κατά την οποίαν έχομεν εν αντιδρών συστατικών A, και η ταχύτης της αντιδράσεως είναι ανάλογος του τετραγώνου της συγκεντρώσεως του συστατικού αυτού. Παρομοία περίπτωση εις αντιδράσεις μεταξύ δύο διαφόρων συστατικών, υπό την προϋπόθεσιν ότι αι αρχικαί των συγκεντρώσεις είναι αι αύται. Έτερα περίπτωση εις εκείνη κατά την οποίαν η ταχύτης αντιδράσεως είναι ανάλογος του γινομένου δύο διαφόρων συγκεντρώσεων $[A][B]$.

Κατά ταυτα διά τας αντιδράσεις



έφ' όσον έχομεν ίσας αρχικάς συγκεντρώσεις τών A και B, η κινητική έξίσωσις είναι:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2 \quad (2.33)$$

όπου $c=a-x$ η συγκέντρωσις εις χρόνον t, x η έλάττωσις της συγκεντρώσεως τών A και B εις χρόνον t και a η αρχική συγκέντρωσις.

Άρα

$$\frac{dx}{(a-x)^2} = kdt \quad (2.34)$$

Δι' ολοκλήρωσεως λαμβάνομεν:

$$\frac{1}{a-x} = kt + C \quad (2.35)$$

Διά $t=0$, $x=0$ καί $C=1/a$.

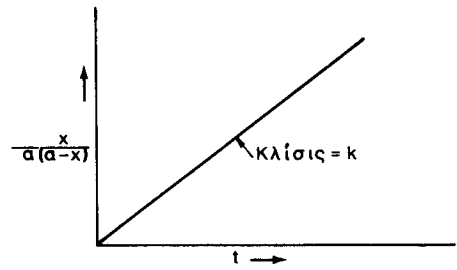
Άρα $\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = kt$, εΐτε $\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a-x_0} = k(t-t_0)$ (2.36)

εΐτε $\frac{x}{a(a-x)} = kt$. Έκ ταύτης έχομεν $\frac{x}{a} = 1 - \frac{1}{1+kt}$ (2.37)

Άρα διά $t \rightarrow \infty$, $x/a = 1$, ήτοι ή αντίδρασις όδεύει ποσοτικώς πρός τήν πλευράν τών προϊόντων. Έφαρμόζοντες τήν γραφικήν μέθο-

δον, διά τήν σύγκρισιν τών τιμών συγκεντρώσεως καί χρόνου, δυνάμεθα νά προσδι-

ορίσωμεν τήν σταθεράν ταχύτητος. Ούτω διάγραμμα $\frac{x}{a(a-x)} = f(t)$ πρέπει νά δίδη εύθειαν διερχομένην διά τής άρχής τών άξόνων καί μέ κλί-



Σχ. 2.3

σιν k , σχήμα (2.3).
 Η ύπολογιστική μέθοδος περιλαμβάνει τόν ύπολογισμόν τής τιμής

$$\frac{x}{a(a-x)} \frac{1}{t}$$

εις διαφόρους χρόνους. Έάν ή αντίδρασις εΐναι δευτέρας τάξεως ή τιμή δέν εΐναι διάφορος διά τούς διαφόρους χρόνους. θέτοντες $a-x=a/2$ λαμβάνομεν:

$$\frac{a/2}{a\left(a-\frac{a}{2}\right)} = kt_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{ak} \quad (2.38)$$

Παρατηρούμεν ότι ό χρόνος ύποδιπλασιασμού, $t_{1/2}$, εΐναι άντιστρόφως άνάλογος τής συγκεντρώσεως a . Τό άποτέλεσμα τουτο εΐναι χαρακτηριστικόν τών άντιδράσεων δευτέρας τάξεως.

Εάν έχωμεν αντίδρασιν δευτέρας τάξεως κατά τήν οποίαν ἡ ἀρχική συγκέντρωσις τοῦ A εἶναι διάφορος τῆς ἀρχικῆς συγκέντρωσεως τοῦ B, τότε ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως εἶναι:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = -\frac{d(b-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \quad (2.39)$$

Ἐκ ταύτης ἔχομεν:

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = kdt \quad (2.40)$$

Χρησιμοποιοῦντες τήν μέθοδον τῶν μερικῶν κλασμάτων θέτομεν

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} \equiv \frac{Adx}{a-x} + \frac{Bdx}{b-x} \quad (2.41)$$

καί ἄρα:

$$1 = A(b-x) + B(a-x) \quad (2.42)$$

Ἐξισοῦντες τοὺς συντελεστάς τοῦ x εἰς ἀμφοτέρα τά μέλη τῆς ἐξισώσεως αὐτῆς λαμβάνομεν:

$$0 = -A - B$$

$$\text{ἢ } A = -B \quad (2.43)$$

Ἐξισοῦντες τοὺς ἀνεξαρτήτους τοῦ x ὄρους εἰς ἀμφοτέρα τά μέλη τῆς ἐξισώσεως αὐτῆς λαμβάνομεν:

$$1 = Ab + Ba \quad (2.44)$$

$$\text{Ἄρα: } A = -\frac{1}{a-b} \quad \text{καί} \quad B = \frac{1}{a-b} \quad (2.45)$$

$$\begin{aligned} \text{Ἐπομένως: } \int \frac{dx}{(a-x)(b-x)} &= \frac{1}{a-b} \left[\int -\frac{dx}{a-x} + \int \frac{dx}{b-x} \right] \\ &= \frac{1}{a-b} [\ln(a-x) - \ln(b-x)] \end{aligned} \quad (2.46)$$

καί

$$\frac{1}{a-b} \ln \left(\frac{a-x}{b-x} \right) = \int kdt = kt + C \quad (2.47)$$

$$\text{Ὅταν } t=0, \quad x=0 \quad \text{καί ἄρα } C = \frac{1}{a-b} \ln \left(\frac{a}{b} \right) \quad (2.48)$$

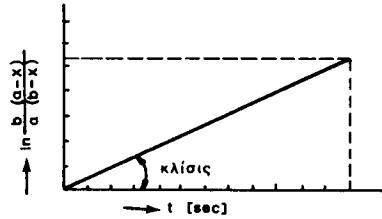
Καταλήγομεν οὕτως εἰς τήν τελικήν μορφήν

$$k = \frac{1}{t} \frac{1}{(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (2.49)$$

Ἡ ἀνάλυσις τῶν πειραματικῶν δεδομένων, βάσει τῆς ἐξισώσεως αὐτῆς, δύναται νά γίνη κατ'ἀνάλογον τρόπον, γραφικῶς ἢ ὑπολογιστικῶς. Θέτοντες εἰς διάγραμμα $\ln[b(a-x)/a(b-x)] = f(t)$ λαμβάνομεν εὐθεῖαν μέ κλίσιν [σην πρὸς $(a-b)k$ (σχῆμα 2.4).

Ἡ ἔννοια τοῦ χρόνου ὑποδιπλασιασμοῦ, εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν, δέν εἶναι χρήσιμος, ἐφ' ὅσον ἔχομεν διαφόρους ἀρχικὰς συγκεντρώσεις.

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (2.49) προκύπτει:



Σχ. 2.4

$$\frac{x}{a} = \frac{1 - \exp[k(a-b)t]}{1 - (a/b) \exp[k(a-b)t]} \quad (2.50)$$

Παρατηροῦμεν ὅτι διὰ $t = \infty$, $x/a = 1$ ἢ $x/b = 1$, ἐάν $a < b$ ἢ $b < a$ ἀντιστοίχως.

Ἐάν $b = a$ τότε $k = \frac{0}{0}$, ἦτοι ἀπροσδιόριστον. Ἡ εὕρεσις τῆς τιμῆς k , εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν, δύναται νά ἐπιτευχθῆ ὡς ὀριακὴ περίπτωσις, $\lim_{b \rightarrow a}$, διὰ παραγωγίσεως ὡς πρὸς b , κεχωρισμένως διὰ τὸν ἀριθμητὴν καὶ παρονομαστήν, ὅτε λαμβάνομεν:

$$k = \frac{1}{t} \lim_{b \rightarrow a} \frac{b - (b-x)}{b(b-x)} = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)} \quad (2.51)$$

ἢ ὁποία εἶναι ἡ ἰδία μετὰ τῆς ἐξισώσεως (2.36).

Ἐπομένως εἰς τὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν $a = b$ ἐκκινουμέν ἐκ τῆς διαφορικῆς ἐξισώσεως (2.33). Πολλὰς φορές εἰς ἀντιδράσεις δευτέρας τάξεως δύναται νά καταναλισκῶνται περισσότερα τοῦ ἑνὸς μορίου δι' ἓν μόριον Α, ὡς εἰς τό σχῆμα:



Ἐφ' ὅσον τό συστατικόν Β ἀντιδρᾷ r φορές ταχύτερον τοῦ Α, ἔχομεν:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-rx) \quad (2.53)$$

Διά διαχωρισμού τών μεταβλητών λαμβάνομεν:

$$\frac{dx}{(a-x)(b-rx)} = \frac{dx}{b-ra} \left[\frac{1}{a-x} - \frac{1}{(b/r)-x} \right] = kdt \quad (2.54)$$

Δι' ολοκληρώσεως προκύπτει ότι:

$$\frac{1}{b-ra} \left[-\ln(a-x) + \ln\left(\frac{b}{r} - x\right) \right] = kt + C \quad (2.55)$$

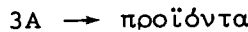
Διά $t=0$, $x=0$ καί $C = \frac{1}{b-ra} \left(-\ln a + \ln \frac{b}{r} \right)$

Συνεπώς:

$$k = \frac{1}{t(b-ra)} \left[\ln\left(\frac{a}{a-x}\right) - \ln\left[\frac{b/r}{(b/r)-x}\right] \right] = \frac{1}{t(ra-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-rx)} \quad (2.56)$$

2.3.4. 'Αντιδράσεις τρίτης τάξεως

Είς τήν περίπτωσιν [σων άρχικών συγκεντρώσεων θά έχωμεν



καί
$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^3 \quad (2.57)$$

'Εκ ταύτης λαμβάνομεν:

$$\frac{dx}{(a-x)^3} = kdt \Rightarrow \frac{1}{2(a-x)^2} = kt + C \quad (2.58)$$

όπου C ή σταθερά ολοκληρώσεως.

Διά $t=0$, $x=0$ καί άρα $C = \frac{1}{2a^2}$

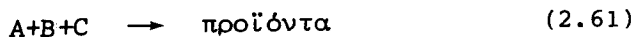
Συνεπώς:

$$k = \frac{1}{2t} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right] \quad (2.59)$$

καί

$$t_{1/2} = \frac{3}{2ka^2} \quad (2.60)$$

Είς τήν περίπτωσιν κατά τήν οποίαν έχομεν



ή διαφορική εξίσωσις τής ταχύτητος είναι:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)(c-x) \quad (2.62)$$

Ἡ ἐξίσωσις αὐτή δύναται νά ὀλοκληρωθῆ καθ' ὁμοιον τρόπον, διὰ χωρισμοῦ τῶν μεταβλητῶν καί μετατροπῆς τοῦ

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)(c-x)}$$

εἰς ἄθροισμα μερικῶν κλασμάτων, ὅτε θά ἔχωμεν:

$$\begin{aligned} \frac{1}{(a-x)(b-x)(c-x)} &= \frac{A}{a-x} + \frac{B}{b-x} + \frac{C}{c-x} = \\ &= \frac{A(b-x)(c-x) + B(a-x)(c-x) + C(a-x)(b-x)}{(a-x)(b-x)(c-x)} \end{aligned} \quad (2.63)$$

Ἐξισοῦντες τοὺς συντελεστάς τῶν αὐτῶν δυνάμεων τοῦ x , εἰς ἀμφοτέρας τὰς πλευράς τῆς ἐξισώσεως, εὐρίσκομεν:

$$A = \frac{1}{(a-b)(a-c)}, \quad B = \frac{1}{(b-a)(b-c)}, \quad C = \frac{1}{(c-a)(c-b)} \quad (2.64)$$

ὅτε

$$-\frac{\ln(a-x)}{(a-b)(a-c)} - \frac{\ln(b-x)}{(b-a)(b-c)} - \frac{\ln(c-x)}{(c-a)(c-b)} = kt + C \quad (2.65)$$

Διὰ $t=0$ ἔχομεν $x=0$ καί

$$C = -\frac{\ln a}{(a-b)(a-c)} - \frac{\ln b}{(b-a)(b-c)} - \frac{\ln c}{(c-a)(c-b)} \quad (2.66)$$

Ἄρα:

$$\begin{aligned} kt = \frac{1}{(a-b)(a-c)} \ln \frac{a}{a-x} + \frac{1}{(b-a)(b-c)} \ln \frac{b}{b-x} + \\ + \frac{1}{(c-a)(c-b)} \ln \frac{c}{c-x} \end{aligned} \quad (2.67)$$

εἴτε

$$kt = \frac{-\ln \left[\left(\frac{a}{a-x} \right)^{b-c} \left(\frac{b}{b-x} \right)^{c-a} \left(\frac{c}{c-x} \right)^{a-b} \right]}{(a-b)(b-c)(c-a)} \quad (2.68)$$

Εἰς τὴν ἀέριον φάσιν ἀντιδράσεις τρίτης τάξεως εἶναι ἀρκετά σπάνιαι, ἀλλὰ ὄχι τόσο ἀσυνήθεις ἕν διαλύματι. Αἱ περισσό - τεραι ἐξ αὐτῶν ἀνήκουν εἰς τὴν κατηγορίαν ἰσων ἀρχικῶν συγκεντρώσεων ἢ εἶναι τῆς μορφῆς

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^2 c_B \quad (2.69)$$

$$\text{εἶτε} \quad -\frac{dc_A}{dt} = kc_A c_B^2 \quad (2.70)$$

2.3.5. Ἀντιδράσεις n τάξεως

Δι' ἀντιδράσεις n τάξεως, μέ ἴσας ἀρχικὰς συγκεντρώσεις, ἡ κινητικὴ ἐξίσωσις εἶναι:

$$\frac{dx}{dt} = k(\alpha-x)^n \quad (2.71)$$

$$\text{εἶτε} \quad \frac{dx}{(\alpha-x)^n} = kdt \quad (2.72)$$

Δι' ὀλοκληρώσεως λαμβάνομεν:

$$\frac{1}{n-1} \cdot \frac{1}{(\alpha-x)^{n-1}} = kt + C \quad (2.73)$$

Διὰ $t=0$, $x=0$, ὅτε

$$C = \frac{1}{(n-1)\alpha^{n-1}} \quad (2.74)$$

Ἄρα:

$$kt = \frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{(\alpha-x)^{n-1}} - \frac{1}{\alpha^{n-1}} \right] \quad (2.75)$$

Ἡ ἐξίσωσις αὕτη ἰσχύει δι' οἰανδήποτε τιμὴν τοῦ n, ἐκτός τῆς τιμῆς $n=1$.

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως αὐτῆς λαμβάνομεν τὸν χρόνον ὑποδιπλασιασμοῦ $t_{1/2}$, θέτοντες $x=\alpha/2$. Ἦτοι:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k(n-1)} \left[\left(\frac{2}{\alpha} \right)^{n-1} - \left(\frac{1}{\alpha} \right)^{n-1} \right] \Rightarrow t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k\alpha^{n-1}} \quad (2.76)$$

Παρατηροῦμεν ὅτι τὸ $t_{1/2}$ εἶναι α) ἀντιστρόφως ἀνάλογον τῆς σταθερᾶς k καὶ β) ἀντιστρόφως ἀνάλογον τῆς (n-1) δυνάμεως τῆς ἀρχικῆς συγκεντρώσεως.

Ἡ ἐξάρτησις τοῦ $t_{1/2}$ ἐκ τῆς ἀρχικῆς συγκεντρώσεως εἶναι ἰδιαιτέρας σπουδαιότητος. Προφανῶς, δι' ὄλας τὰς τιμὰς τοῦ n, ἰσχύει:

$$t_{1/2} = f(n, k) / \alpha^{n-1} \quad (2.77)$$

όπου $f(n,k)$ είναι συνάρτησις τών n καί k καί, έπομένως, σταθερά διά δεδομένην αντίδρασιν είς σταθεράν θερμοκρασίαν.

Έκ ταύτης λαμβάνομεν:

$$\ln t_{1/2} = \ln f - (n-1) \ln a \quad (2.78)$$

Κατά συνέπειαν ή γραφική παράστασις $\ln t_{1/2} = f(\ln a)$ δίδει εύθεϊαν γραμμήν μέ κλίσιν $1-n$.

Δι' έφαρμογής τής έξισώσεως (2.78) διά δύο ζεύγη τιμών $t_{1/2}$, α π.χ. $t_{1/2}$ καί a καί $t'_{1/2}$ καί a' καί αφαιρέσεως τής μιᾶς έξισώσεως έκ τής έτέρας, ο όρος $\ln f$ άπαλείφεται.

Λύοντες ώς πρός n λαμβάνομεν:

$$n = 1 + \frac{\log t'_{1/2} - \log t_{1/2}}{\log a - \log a'} \quad (2.79)$$

έκ τής οποίας ή τάξις τής αντιδράσεως δύναται νά υπολογισθῆ έκ τών τιμών δύο πειραμάτων μέ δύο διαφόρους άρχικάς συγκεντρώσεις.

Άλλά ή έξισωσις (2.79) δύναται νά εφαρμοσθῆ καί διά τόν χρόνον t_y , ο όποιοσ άπαιτεϊται ίνα τό αντιδράσαν ποσοστόν γίνη ίσον πρός y , οτε ή συγκεντρωσις άπό τήν άρχικήν τιμήν a έλαττοῦται είς $a(1-y)$, ήτοι διά τόν χρόνον έπιτελέσεως ώρισμένου ποσοστοῦ τής αντιδράσεως ώς π.χ. $y = \frac{1}{4}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4}$ κλπ. Είς τήν περίπτωσιν αὐτήν θά έχωμεν:

$$n = 1 + \frac{\log t_y - \log t_y'}{\log a - \log a'} \quad (2.80)$$

Έπί παραδείγματι, έστω οτι διά τήν έπιτέλεσιν τοῦ 25% ($y = \frac{1}{4}$) μιᾶς αντιδράσεως έχομεν: $a = 0,075 \frac{\text{mole}}{\text{lit}}$, $y = \frac{1}{4}$, $t_y = 10 \text{ sec}$, $a' = 0,025 \frac{\text{mole}}{\text{lit}}$, $t'_y = 30 \text{ sec}$. Άρα:

$$n = 1 + \frac{\log 30 - \log 10}{\log 0,075 - \log 0,025} = 2$$

Άλλά καί δύο ή περισσότερα χρονικά διαστήματα, είς έν μόνον πείραμα, δύναται νά χρησιμοποιηθοῦν καθ' όμοιον τρόπον,

ὕπο τήν προϋπόθεσιν ὅτι ἡ προκύπτουσα συγκέντρωσις εἰς τὸ τέλος δεδομένου χρονικοῦ διαστήματος θά θεωρηθῇ ὡς ἡ ἀρχική τιμή διὰ τὸ νέον χρονικόν διάστημα. Τὸ σχῆμα (2.5) ἀποδίδει ἕν τοιοῦτον πείραμα, δι' ἀντιδράσεις δευτέρας τάξεως καὶ $t_2=3t_1$.

Προφανῶς ἐάν t_1 ἀντιστοιχῇ εἰς τήν συγκέντρωσιν $a(1-y)$ τότε ὁ χρόνος t_2 ἀντιστοιχεῖ εἰς συγκέντρωσιν $a(1-y)^2$. Ὅμοίως $t_y = t_2 - t_1$ καὶ $t_y = t_1$

$$\text{ἄρα: } \frac{t_y}{t_y} = \frac{t_2 - t_1}{t_1} = \frac{t_2}{t_1} - 1$$

καὶ ἄρα ἡ ἐξίσωσις (2.80) γράφεται:

$$n = 1 + \frac{\log [t_2/t_1 - 1]}{\log [1/(1-y)]} \quad (2.81)$$

Ἐκ τοῦ σχήματος (2.5) ἔχομεν $t_2/t_1 = 3$ καὶ $y = \frac{1}{2}$. Ἐπομένως:

$$n = 1 + \frac{\log 2}{\log 2} = 2$$

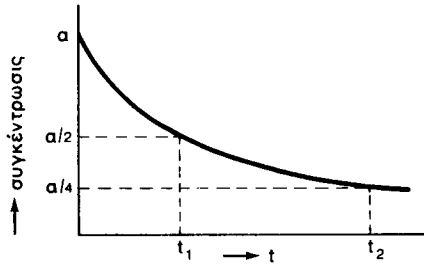
Διὰ μεγαλύτεραν ἀκρίβειαν, τὸ y δέν πρέπει νά εἶναι πολὺ μικρόν, ἀλλά, γενικῶς, νά εἶναι μικρότερον τοῦ $\frac{1}{2}$. Ἐπί παραδείγματι διὰ $y=0,2$ οἱ χρόνοι t_1 καὶ t_2 θά εἶναι οἱ χρόνοι οἱ ὁποῖοι ἀπαιτοῦνται ἵνα ἡ συγκέντρωσις ἐλαττωθῇ εἰς τὰ 0,80 καὶ 0,64 τῆς ἀρχικῆς αὐτῆς τιμῆς.

Πρέπει νά τονισθῇ ὅτι ὅλα τ' ἀνωτέρω ἰσχύουν ἐφ' ὅσον ἡ ἔκφρασις τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως δίδεται ὑπό τῆς γενικῆς σχέσεως

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^n$$

2.4. Διαφορική μέθοδος

Εἶδομεν ὅτι ἡ ταχύτης δεδομένης ἀντιδράσεως σχετίζεται μετὰ τήν συγκέντρωσιν τοῦ ἀντιδρώντος συστατικοῦ διὰ τῆς



Σχ. 2.5

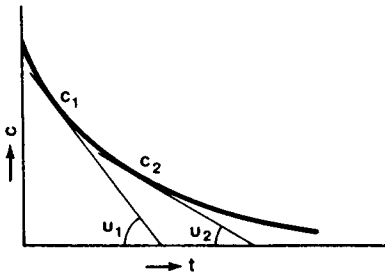
$$-\frac{dc}{dt} = u = kc^n \tag{2.82}$$

Λογαριθμίζοντας λαμβάνομεν:

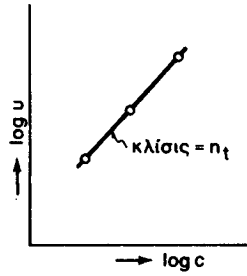
$$\ln u = \ln k + n \ln c \tag{2.83}$$

Ἡ μέθοδος δύναται νά χρησιμοποιηθῆ κατὰ δύο τρόπους:

α) Εἰς ἓν ὀρισμένον πείραμα ἡ ταχύτης εὐρίσκεται ἐκ τῆς κλίσεως τῆς καμπύλης $c=f(t)$ διὰ διαφόρους χρόνους t . Ἐάν ἤδη θέσωμεν τὸν λογάριθμον τῆς ταχύτητος, $\log u$, ἔναντι τοῦ λογαρίθμου τῆς ἀντιστοίχου συγκεντρώσεως, λαμβάνομεν, βάσει τῆς ἑξιωσως (2.83), εὐθεῖαν μέ κλίσιν τὴν τάξιν τῆς ἀντιδράσεως, Σχῆμα (2.6α, 2.6β).



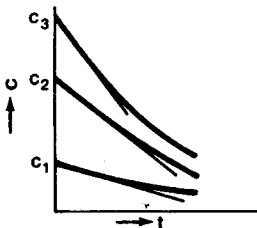
Σχ. 2.6α



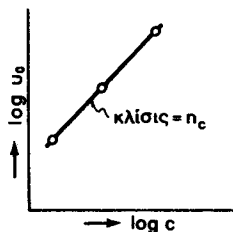
Σχ. 2.6β

Κατὰ τὸν Letort, ἡ τάξις αὐτὴ ἀναφέρεται ὡς τάξις συναρτήσεως τοῦ χρόνου, n_t (χρονικὴ τάξις).

β) Ἐάν ἤδη θεωρήσωμεν μόνον τὴν ἀρχικὴν ταχύτητα $(-\frac{dc}{dt})_0$, δηλαδή τὴν κλίσιν τῆς καμπύλης $c=f(t)$ εἰς τὴν ἀρχὴν τῆς ἀντιδράσεως, δυνάμεθα νά λάβωμεν, διὰ διαφόρους ἀρχικὰς συγκεντρώσεις, διαφόρους ἀρχικὰς ταχύτητας. Τοῦτο καταφαίνεται εἰς τὸ σχῆμα (2.7α, 2.7β).



Σχ. 2.7α



Σχ. 2.7β

Ὁ λογάριθμος τῶν ἀρχικῶν ταχυτήτων ἔναντι τοῦ λογαρίθμου τῶν ἀρχικῶν συγκεντρώσεων, εἰς διάφορα πειράματα, δίδει βάσει τῆς ἔξισώσεως (2.83), εὐθεῖαν μέ κλίσιν τὴν τάξιν n_c . Ἐπειδὴ εἰς τὴν ἀρχὴν τῆς ἀντιδράσεως δέν ἔχει σχηματισθῆ ὑπολογίσιμος ποσότης προϊόντων ἢ ἐνδιαμέσων, ὁ ὑπολογισμὸς τῆς ἀρχικῆς ταχύτητος ὁδηγεῖ εἰς τάξιν ἢ ὁποῖα χαρακτηρίζεται ὡς ἀληθῆς τάξις, n_c , ἢ τάξις συναρτήσῃ τῆς συγκεντρώσεως.

Διὰ δεδομένην ἀντίδρασιν αἱ δύο αὐταὶ τάξεις δέν εἶναι πάντοτε ἴσαι. Ἐπὶ παραδείγματι κατὰ τὴν θερμικὴν διάσπασιν τῆς ἀκεταλδεϋδης ὁ Letort εὔρεν ὅτι ἡ τάξις n_c , ὡς πρὸς τὴν συγκέντρωσιν, εἶναι $3/2$. Ἡ τάξις n_i (χρονικὴ τάξις), εἶναι 2. Ἡ μεγαλύτερα τάξις ὡς πρὸς τὸν χρόνον ὑποδηλοῖ μεγαλύτεραν πτῶσιν τῆς ταχύτητος ἀντιδράσεως, λόγῳ τῆς παρουσίας ἐνδιαμέσου τινός εἰς τὴν ἀντίδρασιν μέ ἰδιότητος παρεμποδιστοῦ. Ἀντιθέτως ἐάν ἡ τάξις n_i εἶναι μικροτέρα τῆς τάξεως n_c , τοῦτο σημαίνει μικροτέραν πτῶσιν τῆς ταχύτητος ἀντιδράσεως λόγῳ ἐνεργοποιήσεως προϊόντος τινός τῆς ἀντιδράσεως, μέ ἀποτέλεσμα τὴν ἐμφάνισιν αὐτοκαταλύσεως. Ὁ χρόνος ὑποδιπλασιασμοῦ σχετίζεται μέ τὴν τάξιν n_i . Γενικῶς, ἐάν αἱ δύο τάξεις δέν διαφέρουν, δέν ὑπάρχει καμμία δυσκολία. Ἐάν αἱ δύο τάξεις διαφέρουν, τότε τὸ ἀποτέλεσμα ἐκ τῆς μεθόδου ὑποδιπλασιασμοῦ θά δίδῃ μὴ καθοριζομένην σαφῶς τάξιν.

2.5. Σύγκρισις τῶν δύο μεθόδων

Ἡ μέθοδος τῆς ὀλοκληρώσεως χρησιμοποιεῖται εὐρέως εἰς τὴν ἐρμηνείαν τῶν πειραματικῶν ἀποτελεσμάτων. Ἡ συνήθης διαδικασία διὰ τὸν καθορισμὸν τῆς τάξεως μιᾶς ἀντιδράσεως εἶναι νὰ συγκρίνωμεν τὰ πειραματικὰ ἀποτελέσματα μέ τὰς ὀλοκληρωμένας ἔξισώσεις διαφόρων τάξεων. Μολονότι ἡ μέθοδος αὕτη εἶναι ἱκανοποιητικὴ εἰς ἰδανικὰς περιπτώσεις, δυστυχῶς δέν εἶναι πάντοτε ἀξιόπιστος. Ἡ μέθοδος τῆς ὀλοκληρώσεως ἐφαρμόζεται εἰς ἓν ὠρισμένον πείραμα καὶ σχετίζεται μέ τὴν τάξιν n_i καὶ ὄχι τὴν τάξιν n_c . Ἐάν ἡ διεργασία ἐπαναληφθῇ καὶ εἰς

έτερας αρχικής συγκεντρώσεις και εύρωμεν διάφορον σταθεράν ταχύτητος, τοῦτο ὑποδηλοῖ ὅτι ἡ τάξις n_c εἶναι διάφορος τῆς τάξεως n_i . Ἡ διαφορική μέθοδος εἶναι θεωρητικῶς προτιμότερα, ἀλλά ἡ κυριωτέρα δυσκολία εἶναι ὁ ἀκριβής προσδιορισμός τῆς κλίσεως τῆς καμπύλης. Ἐάν παρακάμφωμεν τὴν δυσκολίαν αὐτὴν διὰ τινος μεθόδου, τότε ἡ διαφορική μέθοδος εἶναι ἡ καλυτέρα. Ἐάν ἡ ἀντίδρασις εἶναι πολύπλοκος καὶ δέν ἰσχύη ἡ ἐξίσωσις ($u = kc_A^a c_B^b \dots$), τότε ἡ μέθοδος τῆς ὀλοκληρώσεως δίδει ἐσφαλμένα ἀποτελέσματα. Ἐπὶ παραδείγματι μία ἀντίδρασις πρώτης τάξεως κατὰ τὴν ὁποίαν τὰ προϊόντα ἔχουν παρεμποδιστικὴν δρασίν δύνανται νὰ ἐμφανισθῇ ὡς ἀντίδρασις δεύτερας τάξεως ἐάν χρησιμοποιηθῇ ἡ μέθοδος τῆς ὀλοκληρώσεως. Εἰς τὰς περιπτώσεις αὐτάς προτιμότερα εἶναι ἡ διαφορική μέθοδος. Γενικῶς, ἐφ' ὅσον ἡ ταχύτης ἀντιδράσεως εἶναι ἀνάλογος τῶν διαφόρων δυνάμεων τῶν συγκεντρώσεων τῶν ἀντιδρώντων, ἦτοι

$$\text{ταχύτης} = kc_A^a c_B^b c_C^c \dots \quad (2.84)$$

ὁ προσδιορισμός τῆς τάξεως τῆς ἀντιδράσεως, ὡς πρὸς ἕκαστον συστατικόν, γίνεται διὰ τῆς καλουμένης μεθόδου τῆς ἀπομονώσεως. Δηλαδή, ἐάν τὰ B καὶ C εὐρίσκονται εἰς μεγάλην περισσειαν ἔναντι τοῦ A, ἡ συγκέντρωσις τῶν B καὶ C παραμένει πρακτικῶς σταθερά καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἡ ταχύτης εἶναι ἀνάλογος μόνον τῆς c_A^a . Διὰ μεταβολῆς τῆς ἀρχικῆς συγκεντρώσεως τοῦ A εὐρίσκομεν τὴν τάξιν a . Ἡ διαδικασία αὐτὴ ἐπαναλαμβάνεται, θέτοντες ἐν περισσεΐᾳ τὰ A καὶ C, διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς τάξεως b κ.ο.κ.

Ἡ τάξις τῆς ἀντιδράσεως ὡς πρὸς τὸν διαλύτην δέν δύναται νὰ προσδιορισθῇ, καθ' ὅσον ἡ συγκέντρωσις τοῦ διαλύτου, λόγφ τῆς μεγάλης περισσειᾶς τούτου, πρακτικῶς δέν μεταβάλλεται.

Εἰς τὴν περίπτωσιν περισσοτέρων τοῦ ἐνός ἀντιδρώντων συστατικῶν, χρησιμοποιεῖται ἡ μέθοδος τοῦ προσδιορισμοῦ τῆς ἀρχικῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως κατὰ τὴν ὁποίαν αἱ συγκεντρώσεις τῶν ἀντιδρώντων τίθενται ἴσαι πρὸς τὴν ἀρχικὴν των τιμὴν ὅτε καὶ ἡ ἐξίσωσις τῆς ἀρχικῆς ταχύτητος γράφεται:

$$v_{\text{αρχ}} = k(T) \prod_i [A_{0i}]^{n_i} \quad (2.85)$$

εἶτε

$$\ln v_{\text{αρχ}} = \ln k(T) + n_1 \ln [A_{01}] + n_2 \ln [A_{02}] + \dots + n_i \ln [A_{0i}] \quad (2.86)$$

Διατηροῦντες τὴν συγκέντρωσιν τῶν $[A_{0i}]$ σταθεράν, ἐκτός μιᾶς, εὐρίσκομεν τὴν ἐξάρτησιν τῆς ἀρχικῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως ἐκ τῆς $[A_{0i}]$ καὶ συνεπῶς τὴν τάξιν n_i . Διάγραμμα

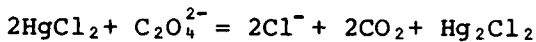
$$\ln \left(-\frac{dc}{dt} \right)_0 = f(\ln [A_{0i}])$$

δίδει εὐθεῖαν μέ κλίσιν τὸ n_i .

Τὸ αὐτὸ ἐπαναλαμβάνεται καὶ διὰ τὰς ἄλλας συγκεντρώσεις διὰ τὴν εὐρεσιν τῆς ὀλικῆς τάξεως n .

Δηλαδή μεταβάλλοντες ἐκάστοτε τὴν συγκέντρωσιν τοῦ ἑνὸς ἐκ τῶν ἀντιδρώντων συστατικῶν, ἐνῶ διατηροῦμεν τὰς ἄλλας ἀρχικὰς συγκεντρώσεις σταθεράς, εὐρίσκομεν τὴν ἀρχικὴν ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως. Τοῦτο καθίσταται σαφές διὰ τοῦ κατωτέρω παραδείγματος:

Ἡ χημικὴ ἐξίσωσις διὰ τὴν ἀντίδρασιν μεταξὺ ὀξυαλικῶν ἰόντων καὶ HgCl_2 εἶναι:



Ἡ ταχύτης ἀντιδράσεως δύναται νὰ προσδιορισθῇ ἐκ τῆς ποσότητος τοῦ καθιζάνοντος Hg_2Cl_2 . Εἰς 100°C αἱ ἀρχικαὶ ταχύτητες, ἐκφραζόμεναι ὡς συγκέντρωσις τοῦ κατὰ λεπτόν σχηματιζομένου Hg_2Cl_2 , εὐρέθησαν ὡς κάτωθι:

	HgCl_2 (M)	$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (M)	$\frac{dx}{dt} \cdot 10^4$
1)	0,0836	0,202	0,26
2)	0,0836	0,404	1,04
3)	0,0418	0,404	0,53

Εἰς τὸ πείραμα (2) ἡ συγκέντρωσις $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ἐδιπλασιάσθη ἀλλὰ ἡ ἀρχικὴ ταχύτης ἠξήθη κατὰ τὸν παράγοντα 4 ἐν σχέσει πρὸς τὸ πείραμα (1). Ἄρα ἡ ταχύτης εἶναι ἀνάλογος τῆς συγκεντρώσεως $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^2$. Εἰς τὸ πείραμα (3) ἡ συγκέντρωσις τοῦ HgCl_2 ἤλατ- τώθη εἰς τὸ ἡμισυ τῆς ἀρχικῆς τῆς τιμῆς καὶ ἡ ἀρχικὴ ταχύτης

ήλαττώθη επίσης εις ἥμισυ (έν σχέσει πρός τό πείραμα 2). "Α-ρα ἡ πειραματική κινητική ἐξίσωσις εἶναι:

$$\frac{dx}{dt} = k [\text{HgCl}_2] [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^2 \quad (2.87)$$

Γενικῶς, ἐάν αἱ ἀρχικά ταχύτητες εἶναι $(dx/dt)_1$, $(dx/dt)_2$ καί αἱ ἀντίστοιχοι ἀρχικά συγκεντρώσεις $[A_{01}]$, $[A_{02}]$ τοῦ συστατικοῦ A, τότε

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_1 = k[A_{01}]^a[B_0]^b[\Gamma_0]^y, \quad \left(\frac{dx}{dt}\right)_2 = k[A_{02}]^a[B_0]^b[\Gamma_0]^y \quad (2.88)$$

Διαιροῦντες, λαμβάνοντες τοὺς λογαρίθμους καί λύοντες ὡς πρός τήν τάξιν α εὐρίσκομεν:

$$\alpha = \frac{\log\left(\frac{dx}{dt}\right)_1 - \log\left(\frac{dx}{dt}\right)_2}{\log[A_{01}] - \log[A_{02}]} \quad (2.89)$$

Καθ' ὁμοίον τρόπον εὐρίσκομεν τά β, γ κλπ. καί ἄρα τό η.

Ἡ ἀρχική ταχύτης δύναται νά προσδιορισθῆ καί διὰ τῆς χρησιμοποίησεως μιᾶς ἐμπειρικής ἐξισώσεως εἰς τά πειραματικά δεδομένα, καί προσδιορισμοῦ τῆς πρώτης παραγώγου ταύτης, εἰς $t=0$, συναρτήσει τῶν σταθερῶν τῆς ἐξισώσεως. Ἐάν αἱ μετρήσεις περιορίζωνται εἰς τό 10-20% τῆς ἀντιδράσεως, τά πειραματικά δεδομένα προσαρμόζονται, μέ ἐπαρκῆ ἀκρίβειαν, εἰς τήν ἐξίσωσιν

$$x = Bt + Ct^2 + Dt^3 \quad (2.90)$$

ὅπου x εἶναι ἡ μετρηθεῖσα μεταβολή εἰς τήν συγκέντρωσιν τοῦ ἀντιδρώντος συστατικοῦ καί t ὁ διανυθείς χρόνος, μετρούμενος ἀπό τῆς ἐνάρξεως τῆς ἀντιδράσεως. Ἐάν ἡ x_i μετρηθῆ μετά τό πέρασ τριῶν ἴσων διαδοχικῶν χρονικῶν διαστημάτων, t_1 , ἡ ἀρχική ταχύτης $(dx/dt)_0$ δύναται νά ἐκφρασθῆ συναρτήσει τῶν μετρουμένων τιμῶν x_i καί t_1 .

Οὕτως ἔχομεν:

- (1) $x_1 = Bt_1 + Ct_1^2 + Dt_1^3$
- (2) $x_2 = 2Bt_1 + 4Ct_1^2 + 8Dt_1^3$
- (3) $x_3 = 3Bt_1 + 9Ct_1^2 + 27Dt_1^3$

Ἐάν λύσωμεν τήν (1) ὡς πρὸς Dt_1^3 λαμβάνομεν:

$$(4) \quad Dt_1^3 = x_1 - Bt_1 - Ct_1^2$$

Δι' ἀντικαταστάσεως αὐτῆς εἰς τήν (2) θά ἔχωμεν:

$$\begin{aligned} x_2 &= 2Bt_1 + 4Ct_1^2 + 8x_1 - 8Bt_1 - 8Ct_1^2 \\ &= -6Bt_1 - 4Ct_1^2 + 8x_1 \end{aligned}$$

Ἐκ ταύτης προκύπτει:

$$4Ct_1^2 = -6Bt_1 + 8x_1 - x_2$$

εἶτε

$$(5) \quad Ct_1^2 = -\frac{3}{2}Bt_1 + 2x_1 - \frac{x_2}{4}$$

Δι' ἀντικαταστάσεως τῶν (4) καὶ (5) εἰς τήν (3) θά ἔχωμεν:

$$\begin{aligned} x_3 &= 3Bt_1 + 9 \left(-\frac{3}{2}Bt_1 + 2x_1 - \frac{x_2}{4} \right) + 27(x_1 - Bt_1 - Ct_1^2) \\ &= 3Bt_1 - \frac{27}{2}Bt_1 + 27 \cdot \frac{3}{2}Bt_1 - 27Bt_1 - 9x_1 + \frac{18}{4}x_2 \\ &= 3Bt_1 - 9x_1 + \frac{9}{2}x_2 \end{aligned}$$

Ἐπομένως:

$$\begin{aligned} B &= \frac{1}{3t_1} \left(9x_1 - \frac{9}{2}x_2 + x_3 \right) \\ &= \frac{1}{t_1} \left(3x_1 - \frac{3}{2}x_2 + \frac{1}{3}x_3 \right) \end{aligned}$$

Κατὰ ταῦτα, ἡ ἀρχικὴ ταχύτης $(dx/dt)_0$ δύναται νά ἐκφρασθῆ συναρτήσῃ τῶν μετρουμένων τιμῶν x_i εἰς t_1 :

$$\left(\frac{dx}{dt} \right)_0 = B = \frac{1}{t_1} \left(3x_1 - \frac{3}{2}x_2 + \frac{1}{3}x_3 \right)$$

Ἐν πάσῃ περιπτώσει δύναται νά λεχθῆ ὅτι δέν ὑπάρχει ἀπλή, ἰδανικὴ μέθοδος προσδιορισμοῦ τῆς τιμῆς τῆς ἀρχικῆς ταχύτητος ἐκ τῶν πειραματικῶν δεδομένων, ἀλλὰ θά προτιμηθῆ ἐκείνη ἡ ὁποία ἀνταποκρίνεται εἰς τήν ἀπαιτουμένην ἀκρίβειαν τῶν ἀποτελεσμάτων.

2.6. Άμφιδρομοι αντιδράσεις πρώτης τάξεως

Έκ τῆς μελέτης τῆς ἐκτάσεως τῆς αντιδράσεως πρώτης τάξεως

$$\frac{x}{\alpha} = 1 - e^{-kt}$$

προκύπτει ὅτι ὁ λόγος x/α τείνει πρὸς τὴν μονάδα διὰ $t \rightarrow \infty$, τὸ ὁποῖον σημαίνει ὅτι αἱ χρησιμοποιηθεῖσαι ἐξισώσεις ἰσχύουν εἰς ἐκεῖνα τὰ συστήματα εἰς τὰ ὁποῖα ἡ ἀντίδρασις χωρεῖ, πρακτικῶς, ποσοτικῶς μέχρι τέλους. Μ' ἄλλους λόγους, ἡ θέσις τῆς ἰσορροπίας εἶναι λίαν μετατοπισμένη πρὸς τὴν πλευρὰν τῶν προϊόντων. Ὑπάρχουν ὁμως πλεῖστοι ἀντιδράσεις εἰς τὰς ὁποίας, ὅταν ἀποκατασταθῇ ἡ ἰσορροπία, ἔχομεν σημαντικὴν ποσότητα ἐκ τῶν ἀντιδρώντων συστατικῶν. θεωρήσωμεν τὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν ἡ ταχύτης τῆς ἀντιστρόφου ἀντιδράσεως δέν εἶναι ἀμελητέα, καὶ ἰδιαιτέρως τὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν αἱ δύο ἀντιδράσεις εἶναι πρώτης τάξεως, ἦτοι:



$$\text{Ἀνά πᾶσαν στιγμήν ἔχομεν: } [B] = [A_0] - [A] \quad (2.92)$$

Ἡ κινητικὴ ἐξίσωσις εἶναι:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B] \quad (2.93)$$

Εἰς τὴν ἰσορροπίαν:

$$-\frac{d[A]}{dt} = 0 = k_1[A]_{eq} - k_{-1}[B]_{eq} \quad (2.94)$$

$$\text{εἴτε} \quad \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = \frac{[A_0] - [A]_{eq}}{[A]_{eq}} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K \quad (2.95)$$

$$\text{καὶ} \quad [A]_{eq} k_1 = k_{-1} [A_0] - k_{-1} [A]_{eq} \quad (2.96)$$

$$[A]_{eq} (k_1 + k_{-1}) = k_{-1} [A_0] \quad (2.97)$$

$$[A]_{eq} = \frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}} [A_0] = \frac{1}{1 + K} [A_0] \quad (2.98)$$

Ἐπομένως ἡ $[A]_{eq}$ δύναται νὰ καθορισθῇ ἐκ προσδιορισμοῦ

της σταθερᾶς ἰσορροπίας.

Ἡ ἐξίσωσις (2.93), βάσει καί τῆς ἐξισώσεως (2.92), γράφεται:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[[A_0] - [A]] \quad (2.99)$$

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (2.96) ἔχομεν:

$$k_1[A]_{eq} = k_{-1} [[A_0] - [A]_{eq}]$$

καί

$$k_1 = k_{-1} \frac{[A_0] - [A]_{eq}}{[A]_{eq}} \quad (2.100)$$

Ἀντικαθιστώντες εἰς τὴν ἐξίσωσιν (2.99) εὐρίσκομεν:

$$\begin{aligned} -\frac{d[A]}{dt} &= k_{-1} [A] \frac{[[A_0] - [A]_{eq}]}{[A]_{eq}} - k_{-1} [[A_0] - [A]] \\ &= \frac{k_{-1} [[A][A_0] - [A][A]_{eq} - [A_0][A]_{eq} + [A][A]_{eq}]}{[A]_{eq}} \\ &= \frac{k_{-1} [A_0]}{[A]_{eq}} [[A] - [A]_{eq}] \end{aligned} \quad (2.101)$$

Ἐκ ταύτης ἔχομεν:

$$\int_{A_0}^A \frac{-d[A]}{[A] - [A]_{eq}} = k_{-1} \frac{[A_0]}{[A]_{eq}} \int_0^t dt \quad (2.102)$$

Ἄρα ἡ ἐξίσωσις (2.102) καθίσταται:

$$\ln \frac{[A_0] - [A]_{eq}}{[A] - [A]_{eq}} = k_{-1} \frac{[A_0]}{[A]_{eq}} t \quad (2.103)$$

βάσει δέ τῆς ἐξισώσεως (2.100) λαμβάνομεν:

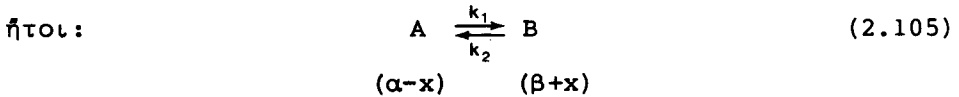
$$\ln \frac{[A_0] - [A]_{eq}}{[A] - [A]_{eq}} = (k_1 + k_{-1}) t \quad (2.104)$$

θέτοντες εἰς διάγραμμα $-\ln[[A] - [A]_{eq}] = f(t)$

λαμβάνομεν εὐθεῖαν. Ἐκ τῆς κλίσεως ὑπολογίζεται τὸ ἀθροισμα

(k_1+k_{-1}) . Έφ' ὅσον ἐκ τῶν συγκεντρώσεων ἰσορροπίας ὑπολογίζεται ὁ λόγος k_1/k_{-1} , βάσει τῆς ἐξισώσεως (2.95), εὐρίσκομεν τὰς τιμὰς k_1 καὶ k_{-1} .

Ἐάν ἡ ἀρχικὴ συγκέντρωσις τῶν A καὶ B εἶναι α καὶ β ἀντιστοίχως, μετὰ χρόνον t θὰ ἔχωμεν μεταβολὴν εἰς τὴν συγκέντρωσιν κατὰ x ,



Ἐπομένως:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_1(\alpha-x) - k_2(\beta+x) \\ &= (k_1+k_2)(\alpha-x) \end{aligned} \quad (2.106)$$

ὅπου:

$$A = \frac{k_1\alpha - k_2\beta}{k_1+k_2} \quad (2.107)$$

Δι' ὀλοκληρώσεως, μέ ὄρια ἀπὸ $0 \rightarrow x$ καὶ $0 \rightarrow t$, ἔχομεν:

$$k_1+k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{A}{A-x} \quad (2.108)$$

εἴτε

$$x = A \left[1 - e^{-(k_1+k_2)t} \right] \quad (2.109)$$

Διὰ χρόνον $t=\infty$, $x_\infty=A$, ὅτε

$$x_\infty = \frac{k_1\alpha - k_2\beta}{k_1+k_2} \Rightarrow k_1(\alpha - x_\infty) = k_2(\beta + x_\infty) \quad (2.110)$$

καὶ

$$\frac{\beta + x_\infty}{\alpha - x_\infty} = \frac{k_1}{k_2} = K \quad (2.111)$$

Ἀλλὰ μετὰ χρόνον t_∞ αἱ συγκεντρώσεις $\alpha - x_\infty$ καὶ $\beta + x_\infty$ παριστοῦν τὰς συγκεντρώσεις ἰσορροπίας. Συνεπῶς

$$\frac{[B]_{\text{eq}}}{[A]_{\text{eq}}} = \frac{k_1}{k_2} = K \quad (2.112)$$

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (2.110) προκύπτει:

$$\left(\frac{x}{\alpha} \right)_{t_\infty} = \frac{K - \frac{\beta}{\alpha}}{K + 1} \quad (2.113)$$

Εάν $\beta=0$, ήτοι δέν έχωμεν άρχικώς τό συστατικόν Β, τότε:

$$\left(\frac{x}{a}\right)_{t_{\infty}} = \frac{K}{K+1} \quad (2.114)$$

Η σχέσης αύτή πρέπει νά συγκριθῆ μετά τῆς έξιśώσεως (2.18) ἢ όποία δίδει $(x/a)_{t_{\infty}} = 1$.

Παρατηροῦμεν ότι ἡ αντίδρασις εἶναι λίαν μετατοπισμένη πρός τήν πλευράν τῶν προϊόντων όταν $K \gg 1$. Ἐφ'όσον $A=x_{\infty}$ ἡ έξιśωσις (2.108)

$$k_1+k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{A}{A-x}$$

δύνανται νά γραφῆ:

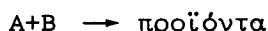
$$k_1+k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{x_{\infty}}{x_{\infty}-x} \quad (2.115)$$

ἢ όποία εἶναι όμοία πρός τήν έξιśωσιν πρώτης τάξεως

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

2.7. Ἀντιδράσεις ψευδο-πρώτης τάξεως

Θεωρήσωμεν τήν αντίδρασιν



κατά τήν όποίαν έν τῶν αντιδρώντων, π.χ. τό Α, εὑρίσκεται έν μεγάλη περισσειά, ήτοι $a \gg b$. Εἰς τήν περίπτωσιν αύτήν $a-x \approx a$ καί ἡ ταχύτης αντίδράσεως γράφεται:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k(a-x)(b-x) \\ &\approx ka(b-x) = k'(b-x) \end{aligned} \quad (2.116)$$

Η σταθερά ποśότης $a-x \approx a$ περιλαμβάνεται εἰς τό k' . Οὕτως ἡ αντίδρασις έμφανίζεται τυπικῶς ὡς πρώτης τάξεως καί καλεῖται ψευδοπρώτης τάξεως. Πρέπει νά σημειωθῆ ότι ἡ φαινομένη πρώτη τάξις τῆς αντίδράσεως αναφέρεται εἰς τήν τάξιν n_1 ὡς πρός τόν χρόνον (χρονική τάξις) καί ὄχι εἰς τήν τάξιν n_c ὡς πρός τήν συγκέντρωσιν ἢ όποία έξακολουθεῖ νά παραμένῃ δευ-

τέρας τάξεως. Διά διπλασιασμοῦ ἀμφοτέρων τῶν ἀρχικῶν συγκεν-
 τρώσεων τετραπλασιάζεται ἡ ἀρχικὴ ταχύτης, καθ' ὅσον ὄχι μό-
 νον διπλασιάζεται τὸ b ἀλλὰ διπλασιάζεται καὶ τὸ k' , ($2k' = 2ka$).
 Αἱ διαστάσεις τῆς σταθερᾶς k' εἶναι sec^{-1} καθ' ὅσον εἶναι τὸ
 γινόμενον τῆς σταθερᾶς k , μέ διαστάσεις $\text{c}^{-1} \text{s}^{-1}$, ἐπὶ τὴν
 συγκέντρωσιν, c . Ἡ διαφορὰ αὐτὴ μεταξὺ τῆς χρονικῆς τάξεως
 n_1 καὶ τῆς τάξεως n_c εἶναι χαρακτηριστικὴ ὅλων τῶν ἀντιδρά-
 σεων ψευδο-πρώτης τάξεως ὡς καὶ διὰ πολλὰς ἑτερογενεῖς ἀν-
 τιδράσεις.

2. 8. Παράλληλοι ἀντιδράσεις πρώτης τάξεως

Εἰς τὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν ἔχομεν τὸ σχῆμα



ἡ ταχύτης διασπάσεως τοῦ A δίδεται ὑπὸ τῆς σχέσεως

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] + k_2[A] = (k_1 + k_2)[A] \quad (2.118)$$

$$\text{ἢ} \quad -\frac{d[A]}{[A]} = (k_1 + k_2) dt \quad (2.119)$$

δι' ὀλοκληρώσεως εὐρίσκομεν:

$$[A] = [A_0] e^{-(k_1 + k_2)t} \quad (2.120)$$

Ἡ κινητικὴ ἐξίσωσις διὰ τὸ B εἶναι:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] = k_1[A_0] e^{-(k_1 + k_2)t} \quad (2.121)$$

$$[B] = -\frac{k_1}{k_1 + k_2} [A_0] e^{-(k_1 + k_2)t} + C$$

Διὰ $t=0$, $[B]=0$ καὶ ἐπομένως:

$$C = \frac{k_1 [A_0]}{k_1 + k_2}$$

* Ἄρα:

$$[B] = \frac{k_1 [A_0]}{k_1 + k_2} \left[1 - e^{-(k_1 + k_2)t} \right] \quad (2.122)$$

Διά χρόνον $t = \infty$

$$[B] = \frac{k_1}{k_1 + k_2} [A_0] \quad (2.123)$$

Ούτω τό ποσοστόν τοῦ Α τό ὁποῖον μετετρέπη εἰς Β εἰς $t = \infty$ εἶναι $k_1 / (k_1 + k_2)$.

Ἐπειδή ἀνά πᾶσαν στιγμήν τό ἄθροισμα τῶν συγκεντρώσεων [A] [B] καί [C] πρέπει νά ἰσοῦται μέ τήν ἀρχικήν συγκέντρωσιν τοῦ Α, $[A_0]$, ἄρα, βάσει τῶν ἐξισώσεων (2.120) καί (2.122) ἔχομεν:

$$\begin{aligned} [C] &= [A_0] - [B] - [A] = [A_0] - \frac{k_1 [A_0]}{k_1 + k_2} \left[1 - e^{-(k_1 + k_2)t} \right] - A_0 e^{-(k_1 + k_2)t} \\ &= [A_0] \left[1 - e^{-(k_1 + k_2)t} \right] - \frac{k_1 [A_0]}{k_1 + k_2} \left[1 - e^{-(k_1 + k_2)t} \right] \\ &= \frac{k_2 [A_0]}{k_1 + k_2} \left[1 - e^{-(k_1 + k_2)t} \right] \end{aligned} \quad (2.124)$$

Διά $t = \infty$ εὐρίσκομεν:

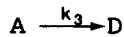
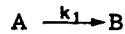
$$[C] = \frac{k_2 [A_0]}{k_1 + k_2} \quad (2.125)$$

Συγκρίνοντες τήν ἐξίσωσιν αὐτήν μέ τήν ἐξίσωσιν (2.123) εὐρίσκομεν:

$$\frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2} \quad (2.126)$$

ἦτοι ὁ λόγος τῶν συγκεντρώσεων τῶν Β καί C ἰσοῦται πρὸς τόν λόγον τῶν ἀντιστοίχων σταθερῶν ταχυτήτων. Εἰς τήν περίπτωσιν τοιούτων παραλλήλων ἀντιδράσεων ἡ μεγαλύτερα ταχύτης καθορίζει τήν πορείαν τῆς ὅλης ἀντιδράσεως. Ἐάν $k_1 > k_2$, τότε ἡ διάσπασις τοῦ Α δίδει κυρίως Β. Πρέπει νά σημειωθῇ ὅτι οἱ ἀντιστοιχοὶ τῶν k_1 καί k_2 χρόνοι ὑποδιπλασιασμοῦ τυπικήν μόνον σημασίαν ἔχουν, καθ' ὅσον, ἐξ ὀρισμοῦ, ἔχομεν ἓνα μόνον χρόνον ὑποδιπλασιασμοῦ, τόν ὀλικόν, ὁ ὁποῖος ἰσοῦται μέ τόν

χρόνον κατά τόν ὁποῖον ἡ ποσότης τῆς οὐσίας A θά γίνῃ τό ἡμισυ τῆς ἀρχικῆς ποσότητος, ἀνεξαρτήτως τοῦ μηχανισμοῦ διασπάσεως. Δηλαδή ὁ χρόνος ὑποδιπλασιασμοῦ δέν σχετίζεται μέ τά προϊόντα. Πλέον πολύπλοκοι περιπτώσεις ἀντιμετωπίζονται κατά παρόμοιον τρόπον. Ἐπί παραδείγματι, διὰ τήν ἀντίδρα - σιν



λαμβάνομεν:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A], \quad k=k_1+k_2+k_3 \quad (2.128)$$

$$\text{καί} \quad [A]=[A_0]e^{-kt} \quad (2.129)$$

Ὁμοίως

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] = k_1[A_0]e^{-kt} \Rightarrow B = -\frac{k_1[A_0]e^{-kt}}{k} + C$$

εἴτε

$$[B] = [B_0] + \frac{k_1[A_0]}{k} (1 - e^{-kt}) \quad (2.130)$$

Ὁμοίως

$$[C] = [C_0] + \frac{k_2[A_0]}{k} (1 - e^{-kt}) \quad (2.131)$$

$$[D] = [D_0] + \frac{k_3[A_0]}{k} (1 - e^{-kt}) \quad (2.132)$$

$$\text{Ἐάν } [B_0]=[C_0]=[D_0]=0, \text{ θά ἔχωμεν } \frac{[C]}{[B]} = \frac{k_2}{k_1}, \frac{[D]}{[B]} = \frac{k_3}{k_1}$$

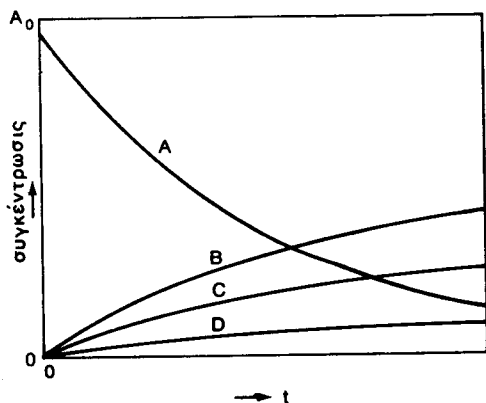
εἴτε

$$[B] : [C] : [D] = k_1 : k_2 : k_3 \quad (2.133)$$

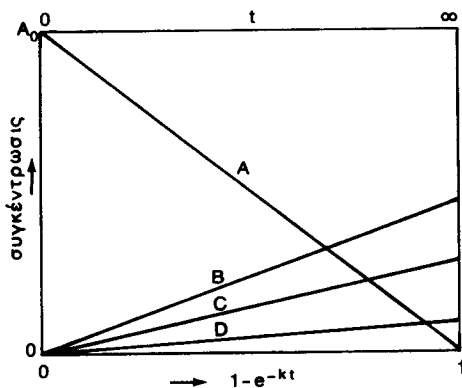
Δηλαδή τά προϊόντα εὐρίσκονται εἰς σταθεράς ἀναλογίας, ἀνεξαρτήτως τοῦ χρόνου καί τῆς ἀρχικῆς συγκεντρώσεως.

Ἡ γραφικὴ παράστασις $c=f(t)$ δίδεται εἰς τό σχῆμα (2.8).

Ὁμοίως ἡ γραφικὴ παράστασις $c=f(1-e^{-kt})$ δίδει εὐθείας γραμμάς, σχῆμα (2.9). Τοῦτο προκύπτει ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι ὅλαι αἱ συγκεντρώσεις μεταβάλλονται ἐκθετικῶς μετά τοῦ χρόνου καί μέ τήν αὐτὴν σταθεράν k .



Σχ. 2.8



Σχ. 2.9

Ἐφ' ὅσον ἔχομεν τὴν αὐτὴν σταθερὰν k εἰς τὴν $1 - e^{-kt}$, ξ-
πεταί ὅτι ὅλαι αἱ συγκεντρώσεις (B,C,D) θὰ ἔχουν τὸ αὐτὸ
 $t_{1/2}$ αὐξήσεως ($t_{1/2} = \ln 2/k$), μολονότι ἔχουν διαφόρους σταθε-
ρὰς ταχύτητας.

2.9. Ἀμφίδρομοι ἀντιδράσεις πρῶτης καὶ δευτέρας τάξεως

θεωρήσωμεν τὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν μόρια A δια-
σπῶνται πρὸς B καὶ C δι' ἀντιδράσεως πρῶτης τάξεως καὶ ἀ-
νασηματίζονται ἐκ τούτων δι' ἀντιδράσεως δευτέρας τάξεως:



Ἡ κινητικὴ ἐξίσωσις εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν, εἶναι:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_1(\alpha-x) - k_2x^2 \\ &= k_1\alpha - k_2 \left[x^2 + \left(\frac{k_1}{k_2} \right) x \right] \end{aligned} \quad (2.135)$$

εἶτε

$$\frac{1}{k_2} \frac{dx}{dt} = \frac{k_1}{k_2} \alpha - \left[x^2 + \left(\frac{k_1}{k_2} \right) x \right] \quad (2.136)$$

Διὰ προσθέσεως καὶ ἀφαιρέσεως $\frac{1}{4} \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^2$ λαμβάνομεν:

$$\frac{1}{k_2} \frac{dx}{dt} = \left[\frac{k_1}{k_2} \alpha + \frac{1}{4} \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^2 \right] - \left[x + \frac{1}{2} \left(\frac{k_1}{k_2} \right) \right]^2 \quad (2.137)$$

θέτομεν

$$\left[\frac{k_1}{k_2} \alpha + \frac{1}{4} \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^2 \right] = A^2 \quad (2.138)$$

ότε έχομεν

$$\frac{1}{k_2} \frac{dx}{dt} = A^2 - \left[x + \frac{1}{2} \left(\frac{k_1}{k_2} \right) \right]^2 \quad (2.139)$$

καί

$$\frac{dx}{\left[A - \left(x + \frac{1}{2} \frac{k_1}{k_2} \right) \right] \left[A + \left(x + \frac{1}{2} \frac{k_1}{k_2} \right) \right]} = k_2 dt \quad (2.140)$$

Χρησιμοποιούντες τήν μέθοδον τῶν μερικῶν κλασμάτων εὐρίσκομεν ὅτι ὁ παράγων δι' ἀμφοτέρα τά κλάσματα εἶναι $1/2A$ καί θά ἔχωμεν:

$$\int \frac{dx}{\left[A - \left(x + \frac{1}{2} \frac{k_1}{k_2} \right) \right]} + \int \frac{dx}{\left[A + \left(x + \frac{1}{2} \frac{k_1}{k_2} \right) \right]} = \int 2Ak_2 dt \quad (2.141)$$

Ἐκ ταύτης προκύπτει:

$$-\ln \left[A - \left(x + \frac{1}{2} \frac{k_1}{k_2} \right) \right] + \ln \left[A + \left(x + \frac{1}{2} \frac{k_1}{k_2} \right) \right] = 2Ak_2 t + C \quad (2.142)$$

Ἡ σταθερά ὁλοκληρώσεως C προσδιορίζεται ἐκ τῆς ἀρχικῆς συνθήκης, ἥτοι $x=0$ διὰ $t=0$. Ἐκτελοῦντες τὰς πράξεις εὐρίσκομεν τήν σταθεράν ταχύτητος δευτέρας τάξεως

$$k_2 = \frac{1}{2At} \ln \left[\frac{\alpha + x \left(\frac{k_2}{k_1} A - \frac{1}{2} \right)}{\alpha - x \left(\frac{k_2}{k_1} A + \frac{1}{2} \right)} \right] \quad (2.143)$$

Διὰ νά εὐρεθῇ ἡ ἔκτασις τῆς ἀντιδράσεως, x/α , εἰς χρόνον t , τροποποιοῦμεν τήν ἐξίσωσιν ταύτην καί λαμβάνομεν:

$$\frac{\alpha + x \left(\frac{k_2}{k_1} A - \frac{1}{2} \right)}{\alpha - x \left(\frac{k_2}{k_1} A + \frac{1}{2} \right)} = e^{2Ak_2 t} \quad (2.144)$$

εἶτε

$$\frac{x}{\alpha} = \frac{e^{2Ak_2t} - 1}{\frac{k_2}{k_1} A (e^{2Ak_2t} + 1) + \frac{1}{2} (e^{2Ak_2t} - 1)} \quad (2.145)$$

Δι' ἀντιστροφῆς τοῦ κλάσματος καί ἀπλοποιήσεως λαμβάνομεν:

$$\begin{aligned} \frac{\alpha}{x} &= \frac{k_2}{k_1} A \frac{e^{Ak_2t} + e^{-Ak_2t}}{e^{Ak_2t} - e^{-Ak_2t}} + \frac{1}{2} \\ &= \frac{k_2}{k_1} A \frac{2 \cosh Ak_2t}{2 \sinh Ak_2t} + \frac{1}{2} \\ &= \frac{k_2}{k_1} A \coth Ak_2t + \frac{1}{2} \end{aligned} \quad (2.146)$$

Διὰ χρόνον $t \rightarrow \infty$ $\coth Ak_2t \rightarrow 1$ καί ἐπομένως θά ἔχωμεν:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\alpha}{x}\right)_{\infty} &= \frac{k_2}{k_1} A + \frac{1}{2} \\ &= \frac{k_2}{k_1} \left[\sqrt{\frac{k_1}{k_2} \alpha + \frac{1}{4} \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^2} \right] + \frac{1}{2} \end{aligned} \quad (2.147)$$

εἶτε

$$\left(\frac{\alpha}{x}\right)_{\infty} - \frac{1}{2} = \sqrt{\frac{k_2}{k_1} \alpha + \frac{1}{4}} \quad (2.148)$$

καί

$$\left(\frac{x}{\alpha}\right)_{\infty} = \left[\frac{1}{2} + \frac{k_2}{k_1} A \right]^{-1} \quad (2.149)$$

Ἐκ ταύτης λαμβάνομεν:

$$\left[\frac{x^2}{\alpha - x} \right]_{\infty} = \frac{k_1}{k_2} = K \quad (2.150)$$

Εἰς πολλά συστήματα τῆς ἀνωτέρω κατηγορίας, εἰς τὰ ὁποῖα ἡ συγκέντρωσις τῶν προϊόντων εἶναι μικρά, δυνάμεθα νά λάβωμεν τό $(\alpha - x) \approx \alpha$ ὡς σταθερόν. Τοῦτο ἀπλοποιεῖ τήν διαφορικὴν ἐξίσωσιν

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \alpha - k_2 x^2 = k_2 (B^2 - x^2) \quad (2.151)$$

ὅπου

$$B = \sqrt{\frac{k_1}{k_2} \alpha} \quad (2.152)$$

καί ἡ ὁποία δι' ὄλοκληρώσεως δίδει:

$$k_2 = \frac{1}{2Bt} \ln \frac{B+x}{B-x} \quad (2.153)$$

Διὰ νά εὔρωμεν τήν ἔκτασιν τῆς ἀντιδράσεως λύομεν ὡς πρός x . Ἐκ τῆς προηγουμένης ἐξίσωσως λαμβάνομεν:

$$\frac{B+x}{B-x} = e^{2Bk_2t} \Rightarrow x=B \frac{e^{2Bk_2t} - 1}{e^{2Bk_2t} + 1} \quad (2.154)$$

Δι' ἐκτελέσεως τῶν σχετικῶν πράξεων προκύπτει:

$$x = B \tanh Bk_2t \quad (2.155)$$

Διὰ $t \rightarrow \infty$, $\tanh Bk_2t \rightarrow 1$

καί συνεπῶς:

$$x_{\infty} = B = \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} \alpha \quad (2.156)$$

2.10. Ἀμφίδρομοι ἀντιδράσεις δευτέρας τάξεως

θεωρήσωμεν τήν ἀμφίδρομον ἀντίδρασιν δευτέρας τάξεως



$$(\alpha-x) (\beta-x) \quad x \quad x$$

Ἐάν αἱ ἀρχικαί συγκεντρώσεις τῶν A καί B εἶναι α καί β ἀντιστοίχως θά ἔχωμεν τήν διαφορικήν ἐξίσωσιν:

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (\alpha-x) (\beta-x) - k_{-2} x^2 \quad (2.158)$$

$$\begin{aligned} &= (k_2 - k_{-2}) \left[x^2 - \frac{k_2 (\alpha + \beta)}{k_2 - k_{-2}} x + \frac{k_2 \alpha \beta}{k_2 - k_{-2}} \right] \\ &= (k_2 - k_{-2}) \left[\left[x - \frac{1}{2} \frac{k_2 (\alpha + \beta)}{k_2 - k_{-2}} \right]^2 - \frac{k_2^2 (\alpha - \beta)^2 + 4k_2 k_{-2} \alpha \beta}{[2(k_2 - k_{-2})]^2} \right] \\ &= (k_2 - k_{-2}) [(x-A)^2 - B^2] \quad (2.159) \end{aligned}$$

όπου
$$A = \frac{1}{2} \frac{k_2(\alpha + \beta)}{k_2 - k_{-2}} = \frac{1}{2} \frac{(\alpha + \beta)}{1 - K} \quad (2.160)$$

$$B = \frac{1}{2} \frac{k_2}{k_2 - k_{-2}} \sqrt{(\alpha - \beta)^2 + 4 \frac{k_{-2}}{k_2} \alpha \beta}$$

$$= \frac{1}{2} \frac{1}{1 - K} \sqrt{(\alpha - \beta)^2 + 4K\alpha\beta} \quad (2.161)$$

και
$$K = \frac{k_{-2}}{k_2} \quad (2.162)$$

Η διαφορική κινητική εξίσωση (2.159) δύναται να γραφεί υπό την μορφήν:

$$\frac{dx}{(x-A+B)(x-A-B)} = (k_2 - k_{-2}) dt \quad (2.163)$$

Χρησιμοποιώντας την μέθοδο των μερικῶν κλασμάτων ἔχομεν:

$$\frac{1}{(x-A+B)(x-A-B)} = -\frac{\Gamma}{(x-A+B)} + \frac{\Delta}{(x-A-B)} \quad (2.164)$$

Ἐκ ταύτης προκύπτει:

$$\Gamma = -\frac{1}{2B}, \quad \Delta = \frac{1}{2B} \quad (2.165)$$

Ἐπομένως ἔχομεν:

$$\int \frac{dx}{(x-A+B)(x-A-B)} \Rightarrow -\int \frac{dx}{x-A+B} + \int \frac{dx}{x-A-B} = \int 2B(k_2 - k_{-2}) dt \quad (2.166)$$

και

$$-\ln(x-A+B) + \ln(x-A-B) = 2B(k_2 - k_{-2})t + C \quad (2.167)$$

Διά $t=0, x=0$

Ἄρα:

$$C = -\ln(-A+B) + \ln(-A-B)$$

$$= \ln(A-B) - \ln(A+B) \quad (2.168)$$

Ἄλλά

$$\ln \frac{(x-A-B)}{(x-A+B)} = \ln \frac{(A+B-x)}{(A-B-x)} \quad (2.169)$$

και συνεπώς:

$$\begin{aligned}
 t &= \frac{1}{2B(k_2 - k_{-2})} \ln \left[\frac{(A-B)(A+B-x)}{(A+B)(A-B-x)} \right] \\
 &= \frac{1}{2B(k_2 - k_{-2})} \ln \left[\frac{1 - \left(\frac{x}{A+B} \right)}{1 - \left(\frac{x}{A-B} \right)} \right] \quad (2.170)
 \end{aligned}$$

Διά νά ἐκφράσωμεν τό x συναρτήσει τοῦ t λαμβάνομεν ὑπ' ὄψιν τὰς ἐξισώσεις (2.160) καί (2.161).

$$A^2 = \frac{1}{4} \frac{(\alpha + \beta)^2}{(1-K)^2}, \quad B^2 = \frac{1}{4(1-K)^2} [(\alpha - \beta)^2 + 4K\alpha\beta]$$

ὅτε

$$A^2 - B^2 = \frac{4\alpha\beta}{4(1-K)^2} (1-K) = \frac{\alpha\beta}{1-K} \quad (2.171)$$

Ἐπομένως:

$$x = \frac{\alpha\beta}{1-K} \left[A+B \left[\frac{e^{2(k_2 - k_{-2})Bt} + 1}{e^{2(k_2 - k_{-2})Bt} - 1} \right] \right]^{-1} \quad (2.172)$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{\alpha\beta}{1-K} \left[A+B \left[\frac{e^{(k_2 - k_{-2})Bt} + e^{-(k_2 - k_{-2})Bt}}{e^{(k_2 - k_{-2})Bt} - e^{-(k_2 - k_{-2})Bt}} \right] \right]^{-1} \\
 &= \frac{\alpha\beta}{1-K} \left[A+B \coth [(k_2 - k_{-2})Bt] \right]^{-1} \quad (2.173)
 \end{aligned}$$

$$\text{Διά } t \rightarrow \infty, \quad x_\infty = A - B \quad (2.174)$$

$$\text{καθ' ὄσον τότε: } \coth(k_2 - k_{-2})Bt \rightarrow 1$$

Ὄταν $\alpha = \beta$ θά ἔχωμεν:

$$A = \frac{\alpha}{1-K} \quad \text{καί} \quad B = \frac{\alpha\sqrt{K}}{1-K} \quad (2.175)$$

Ἐπομένως ἡ ἐξίσωσις (2.170) ἀπλοποιεῖται εἰς τήν

$$k_2 t = \frac{1}{2\alpha\sqrt{K}} \ln \left[\frac{1 - \frac{x}{\alpha} (1 - \sqrt{K})}{1 - \frac{x}{\alpha} (1 + \sqrt{K})} \right] \quad (2.176)$$

Άρα:
$$\frac{x}{\alpha} = \left[1 + \sqrt{\frac{k_{-2}}{k_2} \coth^2(\text{ta}\sqrt{k_2 k_{-2}})} \right]^{-1} \quad (2.177)$$

Διότι $t \rightarrow \infty$, $\coth(\text{at}\sqrt{k_2 k_{-2}}) \rightarrow 1$ (2.178)

καί θά ἔχωμεν:

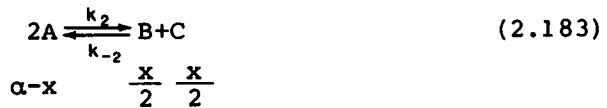
$$\left(\frac{x}{\alpha}\right)_{\infty} = \left[1 + \sqrt{\frac{k_{-2}}{k_2}} \right]^{-1} = \frac{1}{1+\sqrt{K}} \quad (2.179)$$

εἴτε
$$\left(\frac{\alpha}{x}\right)_{\infty} = 1 + \sqrt{K} \quad (2.180)$$

Άρα:
$$\left(\frac{\alpha-x}{x}\right)_{\infty} = \sqrt{K} \quad (2.181)$$

καί
$$\left(\frac{\alpha-x}{x}\right)_{\infty}^2 = K \quad (2.182)$$

Όταν τά μόρια Α καί Β εἶναι χημικῶς ὅμοια, ὅτε καί $\alpha = \beta$, αἱ σχέσεις πρέπει νά τροποποιηθοῦν λόγῳ τοῦ γεγονότος ὅτι ἡ αὐξησης τῆς συγκεντρώσεως ἐκάστου προϊόντος εἶναι τώρα μόνον τό ἡμισυ τῆς ἐλαττώσεως τῆς συγκεντρώσεως τοῦ ἀντιδρώντος. Τοῦτο καθίσταται σαφές ὅταν ἡ ἐξίσωσις γραφῆ:



Ἡ διαφορική κινητική ἐξίσωσις τότε γράφεται:

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (\alpha - x)^2 - k_{-2} \left(\frac{x}{2}\right)^2 = k_2 (\alpha - x)^2 - \frac{k_{-2}}{4} x^2 \quad (2.184)$$

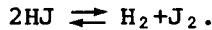
Ἡ ὀλοκληρωμένη σχέση (2.176) ὡς καί ἡ (2.177) ἰσχύουν ἐφ' ὅσον θέσωμεν, ἀντί k_{-2} , $\frac{1}{4} k_{-2}$, καί ἐπομένως, ἀντί K , $\frac{1}{4} K$. Τοῦτο καταφαίνεται ἐκ τῶν κατωτέρω ἐξισώσεων

$$\frac{dx}{dt} = 0 = k_2 (\alpha - x_e)^2 - k_{-2} x_e^2, \quad \frac{(\alpha - x_e)^2}{x_e^2} = \frac{k_{-2}}{k_2} = K \quad (2.185)$$

$$\frac{dx}{dt} = 0 = k_2 (\alpha - x_e)^2 - k_{-2} \left(\frac{x_e}{2}\right)^2, \quad \frac{(\alpha - x_e)^2}{(x_e/2)^2} = \frac{k_{-2}}{k_2} = K \quad (2.186)$$

$$\frac{(\alpha - x_e)^2}{x_e^2} = \frac{k_{-2}}{4k_2} = \frac{K}{4} \quad (2.187)$$

Ἡ σχέσηις αὐτὴ ἰσχύει καὶ διὰ τὴν κινητικὴν τῆς ἀντιδράσεως



Εἰς τὰς προηγουμένας ἐξισώσεις, γνωρίζοντες τὰς τιμὰς τῶν K , α , β , x , συναρτήσῃ τοῦ t , δυνάμεθα νὰ προσδιορίσωμεν τὴν σταθεράν k_2 .

2.11. Συντρέχουσαι ἀντιδράσεις πρώτης καὶ δευτέρας τάξεως

Θεωρήσωμεν ἓν ἀντιδρῶν συστατικόν τὸ ὁποῖον διασπᾶται ταυτοχρόνως δι' ἀντιδράσεως πρώτης καὶ δευτέρας τάξεως πρὸς τὸ αὐτὸ τελικόν προϊόν:



Ἡ διαφορική κινητικὴ ἐξίσωσις γράφεται:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(\alpha - x) + k_2(\alpha - x)^2 \quad (2.189)$$

$$\begin{aligned} &= (\alpha - x) [k_1 + k_2(\alpha - x)] \\ &= k_2(\alpha - x) \left(\frac{k_1}{k_2} + \alpha - x \right) \end{aligned} \quad (2.190)$$

καὶ

$$\frac{dx}{(\alpha - x) \left(\frac{k_1}{k_2} + \alpha - x \right)} = k_2 dt \quad (2.191)$$

Ἐφαρμόζοντες τὴν μέθοδον τῶν μερικῶν κλασμάτων λαμβάνομεν:

$$\frac{dx}{(\alpha - x) \left(\frac{k_1}{k_2} + \alpha - x \right)} = \frac{k_2}{k_1} \left[\frac{dx}{\alpha - x} - \frac{dx}{\alpha + \frac{k_1}{k_2} - x} \right] = k_2 dt \quad (2.192)$$

Ἐπομένως:

$$\int \frac{dx}{\alpha - x} - \int \frac{dx}{\alpha + \frac{k_1}{k_2} - x} = \int k_1 dt \quad (2.193)$$

καὶ δι' ὀλοκληρώσεως λαμβάνομεν:

$$-\ln(\alpha-x) + \ln\left(\alpha + \frac{k_1}{k_2} - x\right) = k_1 t + C \quad (2.194)$$

$$\text{Διά } t=0, \quad x=0 \quad \text{και} \quad C = -\ln\alpha + \ln\left(\alpha + \frac{k_1}{k_2}\right) \quad (2.195)$$

$$\text{Άρα: } k_1 t = \ln \left[\frac{\left(\alpha + \frac{k_1}{k_2} - x\right) \alpha}{\left(\alpha + \frac{k_1}{k_2}\right) (\alpha - x)} \right] = \ln \left[\frac{(\alpha k_2 + k_1 - k_2 x) \alpha}{(\alpha k_2 + k_1) (\alpha - x)} \right] \quad (2.196)$$

$$\text{Θέτουμεν} \quad \alpha k_2 + k_1 = \frac{k_2 \alpha}{A} \quad (2.197)$$

και άρα:

$$k_1 t = \ln \left[\frac{\left(\frac{k_2 \alpha}{A} - k_2 x\right) \alpha}{\frac{k_2 \alpha}{A} (\alpha - x)} \right] = \ln \left[\left(1 - \frac{k_2 x A}{k_2 \alpha}\right) \frac{\alpha}{(\alpha - x)} \right]$$

$$= \ln \left[\frac{(\alpha - x A) \alpha}{\alpha (\alpha - x)} \right] = \ln \left(\frac{\alpha - Ax}{\alpha - x} \right) \quad (2.198)$$

Διά νά εὑρωμεν τήν ἔκτασιν τῆς ἀντιδράσεως, x/α , τροποποιούμεν τήν ἐξίσωσιν ταύτην ὡς ἐξῆς:

$$\frac{\alpha - x}{\alpha - Ax} = e^{-k_1 t} \quad (2.199)$$

ὅτε

$$x(1 - Ae^{-k_1 t}) = \alpha(1 - e^{-k_1 t})$$

και

$$\frac{x}{\alpha} = \frac{1 - e^{-k_1 t}}{1 - Ae^{-k_1 t}} \quad (2.200)$$

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως αὐτῆς προκύπτει ὅτι, ἐάν $k_2 = 0$, θά ἔχωμεν

$$\frac{x}{\alpha} = 1 - e^{-k_1 t}$$

ὡς εἶδομεν εἰς τὰς ἀντιδράσεις πρώτης τάξεως.

Ἐάν τό k_1 εἶναι μικρόν ἐναντι τοῦ k_2 τότε, ἐκ τῆς ἐξισώσεως (2.200), δι' ἀναπτύξεως τῆς ἐκθετικῆς μορφῆς, προκύπτει:

$$\frac{x}{\alpha} = \frac{k_1 t + k_2 \alpha t}{1 + k_2 \alpha t}$$

Εἰς τό ὄριον, ὅταν k_1 εἶναι μηδέν, ἡ ἀνωτέρω ἐξίσωσις μεταπίπτει εἰς τήν γνωστήν ἤδη σχέσιν (2.37) ἀντιδράσεως δευτέρας τάξεως.

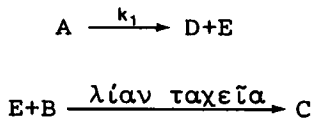
Ο χρόνος υποδιπλασιασμού ($x = \frac{1}{2} \alpha$), διὰ τιοαύτας ἀντιδράσεις, εἶναι:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{(\alpha - A\alpha/2)}{(\alpha - \alpha/2)} = \frac{1}{k_1} \ln(2-A) \quad (2.201)$$

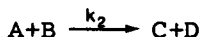
βάσει δέ τῆς (2.197)

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_1} \ln \left[2 - \frac{k_2 \alpha}{k_1 + k_2 \alpha} \right] = \frac{1}{k_1} \ln \left[\frac{\alpha + 2k_1/k_2}{\alpha + k_1/k_2} \right] \quad (2.202)$$

Ἡ περίπτωσης συντρεχουσῶν ἀντιδράσεων πρώτης καί δευτέρας τάξεως ἀπαντᾶται καί εἰς ὠρισμένας ὑδρολύσεις ὀργανικῶν ἀλογονιδίων. Οὕτως ἔχομεν, ἀφ' ἑνός μὲν τὴν ἀντίδρασιν πρώτης τάξεως (S_N1 μηχανισμός, ἀντίδρασις εἰς 2 στάδια),



ἀφ' ἑτέρου δέ τὴν ἀντίδρασιν δευτέρας τάξεως (S_N2 μηχανισμός)



ὅπου A εἶναι τὸ ὀργανικὸν ἀλογονίδιον καί B τὸ ὑδροξυλιόν.

Ἡ ὀλική ταχύτης ἀντιδράσεως γράφεται:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (\alpha - x) + k_2 (\alpha - x) (\beta - x)$$

Ἡ ἐξίσωσις αὐτὴ δύναται νά ὀλοκληρωθῆ κατὰ τὸν προηγούμενον τρόπον, ὅτε λαμβάνομεν:

$$k_2 t = \frac{1}{[(k_1/k_2) + \beta - \alpha]} \ln \left[\frac{[(k_1/k_2) + \beta - x] \alpha}{[(k_1/k_2) + \beta] (\alpha - x)} \right]$$

Διὰ $\alpha = \beta$ ἡ ἐξίσωσις αὐτὴ μεταπίπτει εἰς τὴν (2.196).

2.12. Παράλληλοι ἀντιδράσεις πρώτης τάξεως ὀδηγοῦσαι εἰς τὸ αὐτὸ προϊόν



Τοιαῦται ἀντιδράσεις, ἐφ' ὅσον θεωροῦμεν μόνον τὰ ἀντιδρώντα, λαμβάνουν χώραν ἀνεξαρτήτως ἀλλήλων. Ἐάν ὁμως μετρηθῆται ἡ συγκέντρωση τοῦ κοινοῦ προϊόντος ἢ τὸ ἄθροισμα τῶν ἀντιδρώντων ἢ εὐρεσις τῶν k_1 καὶ k_2 καθίσταται πλέον πολὺπλοκος. Ἡ περίπτωση ἐμφανίζεται εἰς μίγματα ἀνεξαρτήτων νουκλιδίων (ὅταν ἐνδιαφερόμεθα διὰ τὴν ραδιενέργειαν τοῦ μίγματος) ἀλλὰ εἶναι ἀρκετὰ τὰ παραδείγματα ἐκ τῆς ὀργανικῆς χημείας.

Ἡ κινητικὴ ἐξίσωσις τῶν ἀντιδράσεων τούτων εἶναι:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] \quad \text{καὶ} \quad -\frac{d[B]}{dt} = k_2[B] \quad (2.204)$$

Ἄρα:

$$[A] = [A_0]e^{-k_1 t} \quad \text{καὶ} \quad [B] = [B_0]e^{-k_2 t} \quad (2.205)$$

καὶ

$$[C] = [A_0] - [A] + [B_0] - [B] = [A_0] + [B_0] - [A] - [B]$$

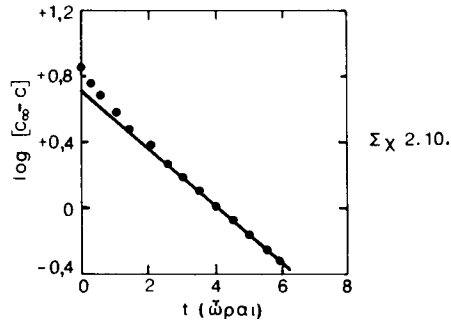
$$= [C_\infty] - [A] - [B] = [C_\infty] - [A_0]e^{-k_1 t} - [B_0]e^{-k_2 t} \quad (2.206)$$

εἴτε

$$\ln[C_\infty - C] = \ln\left[[A_0]e^{-k_1 t} + [B_0]e^{-k_2 t}\right] \quad (2.207)$$

Ἡ γραφικὴ παράστασις $\ln[C_\infty - C] = f(t)$ δίδει τὴν καμπύλην, τοῦ σχήματος (2.10).

Μετά τὴν πάροδον ἀρκετοῦ χρόνου τὸ ἀντιδρῶν ταχύτερον συστατικὸν ἐξαφανίζεται, π.χ. τὸ A (ὅτε $k_1 > k_2$) καὶ $e^{-k_1 t}$ καθίσταται ἀμελητέον ἔναντι τοῦ δευτέρου ὄρου καὶ ἐπομένως λαμβάνομεν:



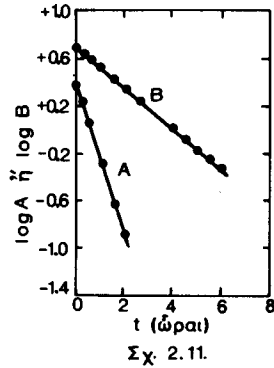
$$\ln[B] = \ln[C_\infty - C] = \ln[B_0] - k_2 t \quad (2.208)$$

Ἐκ τῆς γραφικῆς παραστάσεως $\ln[B] = f(t)$ λαμβάνομεν τὸ k_2 (κλίσις) καὶ τὸ $[B_0]$. Τὸ A ὑπολογίζεται ἐκ τῆς σχέσεως

$$[A] = [C_\infty] - [C] - [B] \quad (2.209)$$

Ἄρα ἡ γραφικὴ παράστασις $\ln[A] = f(t)$ δίδει τὸ k_1 καὶ $[A_0]$.

Είς τό σχήμα (2.11) αποδίδονται $\ln[A]=f(t)$ καί $\ln[B]=f(t)$ κεχωρισμένως. Αί σχετικαί τιμαί τών $[A_0]$ καί $[B_0]$ δεικνύουν ότι τό αντίδρων Α αποτελεί τό 35% καί τό Β τό 65% τοῦ ἀρχικοῦ μίγματος.



Σχ. 2.11.

2.13. Διαδοχικαί ἀντιδράσεις πρώτης τάξεως

Τοιαῦται ἀντιδράσεις λαμβάνουν χώραν ὅταν τό προϊόν τῆς ἀντιδράσεως ὑφίσταται περαιτέρω ἀντίδρασιν, καί δίδει ἕτερον προϊόν κατά τό σχήμα



θεωροῦμεν ὅτι αἱ ἀντιδράσεις εἶναι πρώτης τάξεως. Ἐπομένως ἔχομεν:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] \quad (2.211)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \quad (2.212)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] \quad (2.213)$$

Ἐπιθέτομεν ὅτι εἰς χρόνον $t=0$, $[A]=[A_0]$, $[B]=[C]=0$.

Ἐκ τῆς ἐξίσωσιν (2.211) λαμβάνομεν:

$$[A] = [A_0] e^{-k_1 t} \quad (2.214)$$

Ἀντικαθιστῶντες ταύτην εἰς τήν ἐξίσωσιν (2.212) λαμβάνομεν:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 [A_0] e^{-k_1 t} - k_2 [B] \quad (2.215)$$

ἣτις περιέχει τάς δύο μεταβλητάς $[B]$ καί t . Ἡ ἐξίσωσις αὕτη πρέπει νά λυθῇ ὡς πρός $[B]$. Ἡ λύσις εἶναι τῆς μορφῆς

$$[B] = U e^{-k_2 t} \quad (2.216)$$

όπου $U=f(t)$

Έκ ταύτης προκύπτει:

$$\frac{d[B]}{dt} = -Uk_2e^{-k_2t} + e^{-k_2t} \frac{dU}{dt} \quad (2.217)$$

Αντικαθιστώντες τās εξισώσεις (2.215) καί (2.216) είς τήν εξίσωσιν (2.217) θά έχωμεν:

$$-Uk_2e^{-k_2t} + e^{-k_2t} \frac{dU}{dt} = k_1[A_0]e^{-k_1t} - k_2Ue^{-k_2t} \quad (2.218)$$

$$\text{είτε} \quad e^{-k_2t} \frac{dU}{dt} = k_1[A_0]e^{-k_1t} \quad (2.219)$$

$$\text{καί} \quad \frac{dU}{dt} = k_1[A_0]e^{-(k_1-k_2)t} \quad (2.220)$$

Δι' ολοκλήρωσεως λαμβάνομεν:

$$U = \frac{k_1}{k_2-k_1} [A_0] e^{-(k_1-k_2)t} + C \quad (2.221)$$

Ἡ σχέσηίς αὕτη μετά τῆς (2.216) δίδει:

$$[B] = Ue^{-k_2t} = \frac{k_1}{k_2-k_1} [A_0] e^{-k_1t} + Ce^{-k_2t} \quad (2.222)$$

Διά $t=0, [B]=0$ καί

$$C = -\frac{k_1}{k_2-k_1} [A_0] \quad (2.223)$$

Ἄρα:

$$[B] = \frac{k_1}{k_2-k_1} [A_0] [e^{-k_1t} - e^{-k_2t}] \quad (2.224)$$

Ἐπειδή ἰσχύει

$$[A_0] = [A] + [B] + [C] \quad (2.225)$$

ἔπεται ὅτι:

$$\begin{aligned} [C] &= [A_0] - [A] - [B] \\ &= [A_0] \left[1 - e^{-k_1t} - \frac{k_1}{k_2-k_1} (e^{-k_1t} - e^{-k_2t}) \right] \\ &= [A_0] \left[1 - \frac{k_2e^{-k_1t} - k_1e^{-k_2t}}{k_2-k_1} \right] \end{aligned} \quad (2.226)$$

Εάν $k_2 \gg k_1$

$$[C] = [A_0] [1 - e^{-k_1 t}] \quad (2.227)$$

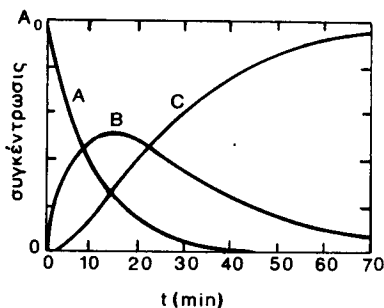
καί ἡ παρεμβολή τοῦ ἐνδιαμέσου B δέν ἔχει κινητική σημασίαν. Ἡ ταχύτης καθορίζεται ἀπό τήν k_1 καί τό σύστημα συμπεριφέρεται ὡς $A \rightarrow C$. Ἐάν $k_1 \gg k_2$, τό B θά συσσωρεύεται εἰς τό σύστημα καί ἡ καμπύλη σχηματισμοῦ τοῦ C θά δεικνύη χαρακτηριστικήν περίοδον ἐπώασης. Εἰς τήν περίπτωσιν ταύτην

$$[C] = [A_0] [1 - e^{-k_2 t}] \quad (2.228)$$

καί ἡ ταχύτης καθορίζεται ἀπό τήν k_2 . Διά $k_2 \approx k_1$ θά ἔχωμεν ἐνδιάμεσον κατάστασιν.

Ἡ μεταβολή τῶν συγκεντρώσεων $[A]$, $[B]$, $[C]$ δίδεται εἰς τό σχῆμα (2.12).

Παρατηροῦμεν ὅτι ἡ συγκέντρωσις τοῦ A ἐλαττοῦται ἐκθετικῶς μετά τοῦ χρόνου, συμφώνως πρὸς τήν ἐξίσωσιν (2.214). Ἡ συγκέντρωσις τοῦ B, ἀρχίζουσα ἀπό τῆς μηδενικῆς τιμῆς διὰ $t=0$, διέρχεται δι' ἑνὸς μεγίστου καί μετά ταῦτα ἐλαττοῦται ἀσυμπτωτικῶς πρὸς τό μηδέν, καθ'



Σχ. 2.12.

ὅσον τό B μεταπίπτει εἰς C. Ἡ ταχύτης σχηματισμοῦ τοῦ C εἶναι, ἀνά πᾶσαν στιγμήν, ἀνάλογος τῆς συγκεντρώσεως τοῦ B καί συνεπῶς ἀρχικῶς ἡ ταχύτης σχηματισμοῦ εἶναι περίπου μηδέν, διέρχεται δι' ἑνὸς μεγίστου, ὅταν ἡ συγκέντρωσις τοῦ B εἶναι μεγίστη,

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2 [B] \quad (2.213)$$

$$\frac{d^2[C]}{dt^2} = k_2 \frac{d[B]}{dt} = 0 \quad (2.229)$$

καί ἀκολούθως πίπτει πρὸς τό μηδέν. Ἡ ὑπαρξίς μιᾶς περιό-

δου έπώσεως είς τό άρχικόν στάδιον είναι έμφανής. Έπομένως ή καμπύλη τής συγκεντρώσεως του C έχει τήν μορφήν \int μέ ση-
μεύον καμπής $\frac{d^2[C]}{dt^2} = k_2 \frac{d[B]}{dt} = 0$.

‘Η εμφάνισις τής περιόδου έπώσεως άποτελεεί ένδειξιν ότι τό προϊόν τής χημικής άντιδράσεως δέν σχηματίζεται κατ’ εύ-
θεϊαν αλλά διά σχηματισμού ένδιαμέσου τινός.

Είς τήν περίπτωσιν κατά τήν όποιάν $[B_0] \neq 0$ θά έχωμεν:

$$[B] = [B_0] e^{-k_2 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A_0] (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (2.230)$$

είτε

$$\frac{[B]}{[B_0]} = e^{-k_2 t} + \frac{[A_0] / [B_0]}{1 - k_2 / k_1} (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t}) \quad (2.231)$$

Είαι ένδιαφέρον νά μελετήσωμεν τάς λύσεις γραφικώς, σχ.(2.13). ‘Η καμπύλη του A είναι ή γνωστή έκθετική καμπύλη άντιδράσεως πρώτης τάξεως. ‘Η συμπεριφορά του B είναι περισσότερο πολύ-
πλοκος και έξαρτάται έκ τών άρ-
χικών συγκεντρώσεων $[A_0]$ καί $[B_0]$ καί τών σταθερών ταχυτήτων k_1 , k_2 .

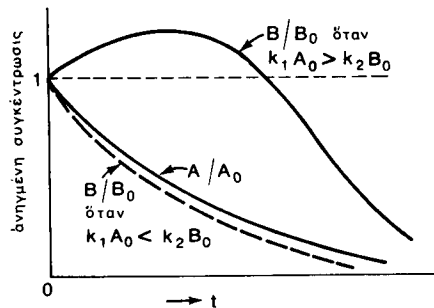
‘Η εμφάνισις του μεγίστου είς τήν καμπύλην $[B]/[B_0] = f(t)$ εύ-
ρίσκεται έκ τής σχέσεως

$$\frac{d[B/B_0]}{dt} = 0 = -k_2 e^{-k_2 t} + \frac{[A_0]}{[B_0]} \frac{1}{1 - k_2 / k_1} (-k_2 e^{-k_2 t} + k_1 e^{-k_1 t}) \quad (2.232)$$

‘Εκ ταύτης προκύπτει ότι:

$$k_2 \left[\frac{[B_0](k_2 - k_1) - [A_0]k_1}{k_1[A_0]} \right] = -k_1 e^{(k_2 - k_1)t} \quad (2.233)$$

$$(k_2 - k_1)t = \ln \left[\frac{k_2 [k_1 [A_0] - (k_2 - k_1) [B_0]]}{[A_0] k_1^2} \right]$$



Σχ. 2.13

$$= \ln \frac{k_2}{k_1} \left[1 - \frac{k_2}{k_1} \frac{[B_0]}{[A_0]} + \frac{[B_0]}{[A_0]} \right] \quad (2.234)$$

καί συνεπώς:

$$t_{\max} = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \frac{k_2}{k_1} \left(1 + \frac{[B_0]}{[A_0]} - \frac{k_2}{k_1} \frac{[B_0]}{[A_0]} \right) \quad (2.235)$$

Έκ τῆς ἀρχικῆς κλίσεως τῆς καμπύλης $\frac{d[B_0]}{dt} = k_1[A_0] - k_2[B_0]$

προκύπτει ὅτι ὅταν $k_1[A_0] < k_2[B_0]$ δέν εἶναι δυνατόν νά ἔχω-
μεν μέγιστον. Ἡ καμπύλη ἀρχεται ἐκ τῆς τιμῆς 1 μέ ἀρνητικὴν
κλίσιν καί ἐλαττοῦται μονοτόνως πρὸς τὸ μηδέν.

Ἐάν ἐξ ἄλλου ἔχωμεν $k_1[A_0] > k_2[B_0]$ τότε ἡ κλίσις εἶναι
θετικὴ καί ἡ συγκέντρωσις τοῦ Β αὐξάνει μέχρι μιᾶς μεγίστης
τιμῆς, ἣτις παρέχεται ὑπὸ τῆς προηγουμένης σχέσεως, καί με-
τά ταῦτα ἐλαττοῦται ἀσυμπτωτικῶς πρὸς τὸ μηδέν.

Αἱ ἐξισώσεις (2.214), (2.224) καί (2.227) δύνανται νά
λάβουν ἀπλουστεράν μορφήν ἐάν θέσωμεν τὰς σχετικὰς συγκεν-
τρώσεις

$x = [A]/[A_0]$, $y = [B]/[A_0]$, $z = [C]/[A_0]$ ὡς καί $\tau = k_1 t$ καί $K = \frac{k_2}{k_1}$

ὅτε θά ἔχωμεν:

$$x = e^{-\tau} \quad (2.236)$$

$$y = \frac{1}{K-1} (e^{-\tau} - e^{-K\tau}) \quad (2.237)$$

$$z = 1 + \frac{1}{1-K} (Ke^{-\tau} - e^{-K\tau}) \quad (2.238)$$

Ἡ συγκέντρωσις τοῦ Α ἐλαττοῦται ἐκθετικῶς. Ἡ συγκεν-
τρωσις τοῦ Β αὐξάνει, φθάνει ἐν μέγιστον καί μετὰ ταῦτα ἐ-
λαττοῦται. Τὸ μέγιστον ἀντιστοιχεῖτεῖς χρόνον τ_{\max} ὅστις εὐρί-
σκειται ἐκ τῆς ἐξισώσεως (2.237).

Διὰ $dy/d\tau = 0$ εὐρίσκομεν:

$$\tau_{\max} = \frac{1}{K-1} \ln K \quad (2.239)$$

Παρατηρούμεν ότι ή θέσις του μεγίστου έξαρτάται έκ τής τιμής K . Διά μεγαλύτερας τιμάς του K τό μέγιστον μετατοπί - ζεται πρός μικροτέρας τιμάς τ .

Ή αντίστοιχος τιμή Y_{\max} εύρίσκεται εύκόλως ότι είναι

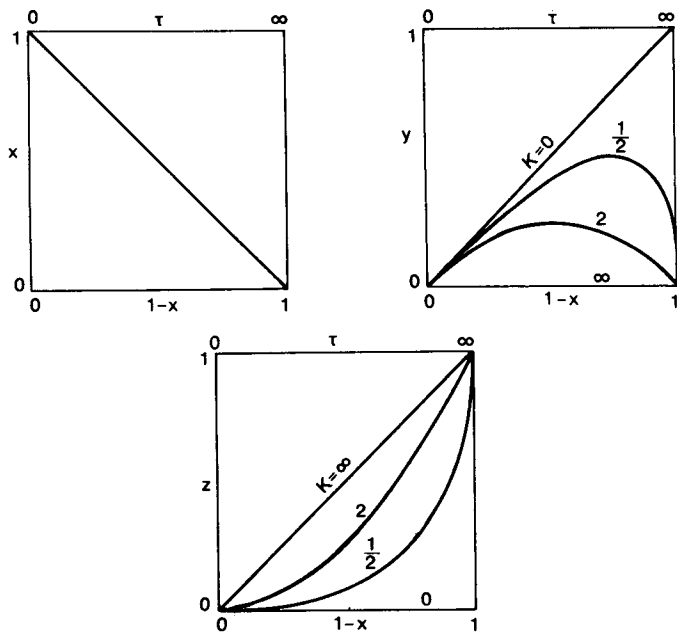
$$Y_{\max} = K^{\frac{K}{1-K}} \quad (2.240)$$

Ή μέγιστη συγκέντρωσις Y_{\max} έλαττοῦται μέ αύξησιν του K , ήτοι του λόγου k_2/k_1 . Τουτο καθίσταται σαφέστερον εάν εκφράσωμεν τήν Y_{\max} διά τής σχέσεως

$$Y_{\max} = \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}} \quad (2.241)$$

θέτομεν εις διαγράμματα τά $x, y, z = f(\tau)$ διά διαφόρους τιμάς του K , έχοντες υπ'όψιν ότι τά όρια των λόγων x, y, z είναι 0 έως 1, Σχήμα (2.14).

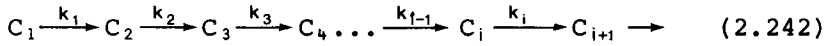
Τά διαγράμματα ταυτα έχουν τό πλεονέκτημα ότι δεικνύ - σουν ολόκληρον τήν περιοχήν του χρόνου από 0 έως ∞ , διά με - ταβολήν του $1-x$ ήτοι του $1-e^{-\tau}$ από 0 έως 1.



Σχ. 2.14

2.14. Σειρά διαδοχικών αντιδράσεων πρώτης τάξεως

Τό προηγούμενον σχήμα δύναται νά έπεκταθῆ καί εἰς μίαν ἄπειρον σειράν διαδοχικῶν αντιδράσεων πρώτης τάξεως. Ἐάν παραστήσωμεν μίαν τοιαύτην σειράν διά τῶν στοιχειομετρικῶν ἔξιώσεων



δυνάμεθα νά γράψωμεν τό κάτωθι σύστημα τῶν γραμμικῶν διαφορικῶν ἔξιώσεων

$$\frac{dC_1}{dt} = -k_1 C_1 \quad (2.243)$$

$$\frac{dC_2}{dt} = k_1 C_1 - k_2 C_2 \quad (2.244)$$

$$\frac{dC_3}{dt} = k_2 C_2 - k_3 C_3 \quad (2.245)$$

⋮

$$\frac{dC_i}{dt} = k_{i-1} C_{i-1} - k_i C_i \quad (2.246)$$

Αἱ σχέσεις αὐταί δύνανται νά γραφοῦν ὑπό τήν πλέον εὐχρηστον συμβολικήν μορφήν, ἔάν θέσωμεν $D=d/dt$:

$$1) \quad (D+k_1)C_1 = 0 \quad (2.247)$$

$$2) \quad (D+k_2)C_2 = k_1 C_1 \quad (2.248)$$

$$3) \quad (D+k_3)C_3 = k_2 C_2 \quad (2.249)$$

⋮

$$i) \quad (D+k_i)C_i = k_{i-1} C_{i-1} \quad (2.250)$$

Ἐάν δράση ὁ τελεστής D ἐπί τῆς (2.248) θά ἔχωμεν:

$$D(D+k_2)C_2 = D(k_1 C_1) = k_1 D C_1 \quad (2.251)$$

Προσθέτοντες τάς ἔξιώσεις (2.247) καί (2.248) δυνάμεθα νά

άπαλείψωμεν τό $k_1 C_1$, ὅτε λαμβάνομεν:

$$DC_1 = -(D+k_2)C_2 \quad (2.252)$$

Ἄντικαθιστῶντες ταύτην εἰς τήν ἐξίσωσιν (2.251) θά ἔχωμεν:

$$D(D+k_2)C_2 = -k_1(D+k_2)C_2$$

$$\text{εἴτε:} \quad (D+k_1)(D+k_2)C_2 = 0 \quad (2.253)$$

Συνεπῶς προκύπτει μία διαφορική γραμμική ἐξίσωσις δευτέρας τάξεως ἡ ὁποία ἔχει γνωστήν λύσιν τῆς μορφῆς

$$C_2 = a_{21} e^{-k_1 t} + a_{22} e^{-k_2 t} \quad (2.254)$$

καί ἡ ὁποία δύναται νά συγκριθῇ μετά τῆς λύσεως, τῆς ἀναφερθείσης ἤδη περιπτώσεως, δύο διαδοχικῶν ἀντιδράσεων πρώτης τάξεως.

Ἀπλούστερον, ἐάν δράση ὁ τελεστής $D+k_1$ ἐπί τῆς (2.248) θά ἔχωμεν:

$$(D+k_1)(D+k_2)C_2 = k_1(D+k_1)C_1 = 0 \quad (2.255)$$

Ὅμοίως κατά τήν δρᾶσιν τοῦ τελεστοῦ $(D+k_1)(D+k_2)$ ἐπί τῆς (2.249) προκύπτει:

$$(D+k_1)(D+k_2)(D+k_3)C_3 = k_2(D+k_1)(D+k_2)C_2 = 0 \quad (2.256)$$

καί γενικῶς:

$$(D+k_1)(D+k_2) \dots (D+k_i)C_i = 0 \quad (2.257)$$

μέ γενικὴν λύσιν:

$$C_i = a_{i1} e^{-k_1 t} + a_{i2} e^{-k_2 t} + \dots + a_{ii} e^{-k_i t} \quad (2.258)$$

ὅπου $a_{i1}, a_{i2}, \dots, a_{ii}$ εἶναι σταθεραί καθοριζόμεναι ἐκ τῶν ἀρχικῶν συνθηκῶν.

Ἐάν διὰ $t=0$, $C_1^0 \neq 0$, $C_2^0 = C_3^0 = \dots = C_i^0 = 0$, τότε θά ἔχωμεν:

$$\alpha) \quad a_{i1} + a_{i2} + a_{i3} + \dots + a_{ii} = 0 \quad \text{διὰ} \quad i > 1 \quad (2.259)$$

Ὅλαι αἱ μεγαλύτερας τάξεως παράγωγοι, ἕως $D^{i-2}C_i$, μηδενίζονται εἰς $t=0$. Ἄρα ἔχομεν:

$$\beta) \quad -DC_i = a_{i1} k_1 + a_{i2} k_2 + \dots + a_{ii} k_i = 0 \quad \text{διὰ} \quad i > 2 \quad (2.260)$$

$$\gamma) \quad +D^2 C_i = \alpha_{i1} k_1^2 + \alpha_{i2} k_2^2 + \dots + \alpha_{ii} k_i^2 = 0 \quad \text{διὰ } i > 3 \quad (2.261)$$

$$\delta) \quad -D^3 C_i = \alpha_{i1} k_1^3 + \alpha_{i2} k_2^3 + \dots + \alpha_{ii} k_i^3 = 0 \quad \text{διὰ } i > 4 \quad (2.262)$$

$$\epsilon) \quad (-1)^{i-2} D^{i-2} C_i = \alpha_{i1} k_1^{i-2} + \alpha_{i2} k_2^{i-2} + \dots + \alpha_{ii} k_i^{i-2} = 0 \quad (2.263)$$

$$\begin{aligned} \sigma\tau) \quad (-1)^{i-1} D^{i-1} C_i &= \alpha_{i1} k_1^{i-1} + \alpha_{i2} k_2^{i-1} + \dots + \alpha_{ii} k_i^{i-1} = \\ &= (-1)^{i-1} \left(\prod_{n=1}^{n=i-1} k_n \right) C_1^0 \end{aligned} \quad (2.264)$$

Έκ τῆς γενικῆς σχέσεως δυνάμεθα νά ὑπολογίσωμεν τὰς εἶδι -
κὰς περιπτώσεις.

Ἐπί παραδείγματι διὰ $i=1$,

$$\alpha_{11} = C_1^0 \quad (2.265)$$

Διὰ τό C_2 ἔχομεν τὰς δύο σταθεράς α_{21} καί α_{22} .

Ἄρα, διὰ $i=2$ λαμβάνομεν:

$$\alpha_{21} + \alpha_{22} = 0$$

$$\alpha_{21} k_1 + \alpha_{22} k_2 = -k_1 C_1^0$$

$$\text{καί} \quad \alpha_{21} = -\alpha_{22} = \frac{k_1 C_1^0}{k_2 - k_1} \quad (2.266)$$

Ἐκ τῆς ἀνωτέρω σχέσεως, βάσει τῆς ἐξισώσεως (2.258), εὐρίσκο-
μεν τὴν ἤδη γνωστὴν σχέσηιν

$$C_2 = \frac{k_1}{k_2 - k_1} C_1^0 (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (2.267)$$

Διὰ $i=3$ ἔχομεν τὰς γραμμικὰς ἐξισώσεις:

$$\alpha_{31} + \alpha_{32} + \alpha_{33} = 0$$

$$\alpha_{31} k_1 + \alpha_{32} k_2 + \alpha_{33} k_3 = 0 \quad (2.268)$$

$$\alpha_{31} k_1^2 + \alpha_{32} k_2^2 + \alpha_{33} k_3^2 = k_2 k_1 C_1^0$$

μέ λύσεις:

$$\alpha_{31} = \frac{\begin{vmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 0 & k_2 & k_3 \\ k_2 k_1 C_1^0 & k_2^2 & k_3^2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ k_1 & k_2 & k_3 \\ k_1^2 & k_2^2 & k_3^2 \end{vmatrix}} = \frac{k_2 k_1 C_1^0 (k_3 - k_2)}{(k_2 - k_1) (k_3 - k_2) (k_3 - k_1)} =$$

$$= \frac{k_1 k_2}{(k_1 - k_2) (k_1 - k_3)} C_1^0 \quad (2.269)$$

Όμοίως εύρισκομεν:

$$\alpha_{32} = \frac{-k_2 k_1 C_1^0 (k_3 - k_1)}{(k_1 - k_2) (k_1 - k_3) (k_3 - k_2)} = \frac{k_1 k_2}{(k_1 - k_2) (k_3 - k_2)} C_1^0 \quad (2.270)$$

καί

$$\alpha_{33} = \frac{k_2 k_1 C_1^0 (k_2 - k_1)}{(k_1 - k_2) (k_1 - k_3) (k_3 - k_2)} = \frac{k_1 k_2}{(k_1 - k_3) (k_2 - k_3)} C_1^0 \quad (2.271)$$

καί γενικῶς:

$$\alpha_{i1} = \frac{k_1 k_2 \dots k_{i-1}}{(k_2 - k_1) (k_3 - k_1) \dots (k_i - k_1)} C_1^0 \quad (2.272)$$

$$\alpha_{i2} = \frac{k_1 k_2 \dots k_{i-1}}{(k_1 - k_2) (k_3 - k_2) \dots (k_i - k_2)} C_1^0 \text{ κλπ.} \quad (2.273)$$

Βάσει τῶν ἀνωτέρω, διὰ τήν συγκέντρωσιν C_3 θά ἔχωμεν:

$$C_3 = \alpha_{31} e^{-k_1 t} + \alpha_{32} e^{-k_2 t} + \alpha_{33} e^{-k_3 t}$$

$$= C_1^0 \left[\frac{k_1 k_2}{(k_2 - k_1) (k_3 - k_1)} e^{-k_1 t} + \frac{k_1 k_2}{(k_1 - k_2) (k_3 - k_2)} e^{-k_2 t} + \right.$$

$$\left. + \frac{k_1 k_2}{(k_1 - k_3) (k_2 - k_3)} e^{-k_3 t} \right] \quad (2.274)$$

Ἐάν θεωρήσωμεν ὅτι $k_3 = 0$, ἦτοι ὅτι ἡ σειρά τερματίζεται εἰς C_3 , ἡ προηγουμένη σχέσηισ ἀπλοποιεῖται εἰς τήν

$$C_3 = C_1^0 \left[\frac{k_2}{(k_2 - k_1)} e^{-k_1 t} - \frac{k_1}{(k_1 - k_2)} e^{-k_2 t} + 1 \right]$$

$$\begin{aligned}
 &= C_1^0 \left[1 - e^{-k_1 t} - \frac{k_1}{(k_2 - k_1)} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \right] \\
 &= C_1^0 - C_1 - C_2 = C_1^0 - (C_1 + C_2) \qquad (2.275)
 \end{aligned}$$

Είναι προφανές ότι εις οιαδήποτε χρονική στιγμή θα ισχύη:

$$C_1^0 = C_1 + C_2 + C_3 \qquad (2.276)$$

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 3

3.1. Σταθεραί ταχύτητος καί σταθεραί ισορροπίας

Είδομεν ὅτι, εἰς πολλάς περιπτώσεις, ἡ ταχύτης ἀντιδράσεως ἐκφράζεται ὑπὸ τῆς σχέσεως

$$v = k \prod_i c_i^{a_i}$$

Ἡ ταχύτης μιᾶς ἀμφιδρόμου ἀντιδράσεως ἐκφράζεται ὡς διαφορά μεταξὺ τῆς ταχύτητος πρὸς τὴν πλευρὰν τῶν προϊόντων, v_f , καί τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιστρόφου ἀντιδράσεως, v_r ,

$$v = v_f - v_r = k_f \prod_i c_i^{a_i} - k_r \prod_i c_i^{b_i} \quad (3.1)$$

ὅπου αἱ παράμετροι a_i εἶναι, ὡς ἐλέχθη, ἀκέραιοι, κλασματικοί, θετικοί ἢ ἀρνητικοί ἢ μηδέν δι' ὅλα τὰ συστατικά τοῦ συστήματος καί προσδιορίζονται πειραματικῶς.

Δέν ὑπάρχει εἰδικός, ἀπὸ θερμοδυναμικῆς ἀπόψεως, λόγος διὰ τὸν ὁποῖον ἡ μετρουμένη ταχύτης ἀντιδράσεως πρέπει νὰ ἐκφρασθῆ ὡς διαφορά δύο ὄρων. Ἡ θερμοδυναμική, ἀπλῶς, ἀπαιτεῖ ὅπως ἡ ταχύτης εἶναι θετική πρὸς τὴν διεύθυνσιν τῆς ἐλαττώσεως τῆς ἐλευθέρου ἐνθαλπίας καί ὅπως αὐτὴ καταστῆ μηδενική εἰς τὴν θερμοδυναμικὴν ἰσορροπίαν. Ἡ ὑπαρξίς τῶν δύο ὄρων ἐξηγεῖται κινητικῶς, εὐρίσκεται δέ ἐν ἀρμονίᾳ πρὸς τὸν μηχανισμόν τῶν μοριακῶν συγκρούσεων.

Εἰς τὴν ἰσορροπίαν $v = v_f - v_r = 0$ καί ἄρα:

$$\frac{k_f}{k_r} = \prod_i \frac{c_i^{\bar{a}_i}}{c_i^{a_i}} \quad (3.2)$$

Ἡ σταθερά ἰσορροπίας K_c εἶναι:

$$K_c = \prod_i c_i^{v_i} \quad (3.3)$$

Αἱ σταθεραὶ k_f, k_r εἶναι συναρτήσεις τῆς θερμοκρασίας, ὡς καὶ ἡ σταθερά ἰσορροπίας K_c .

Γενικῶς, ἡ σταθερά ἰσορροπίας μεταξὺ ἀερίων εἶναι συνάρτησις μόνον τῆς θερμοκρασίας. Εἰς ἀντιδράσεις εἰς ὑγρὰν φάσιν ἡ σταθερά ἰσορροπίας εἶναι συνάρτησις τῆς T, P ὡς καὶ τοῦ διαλύτου, (κατάστασις ἀναφορᾶς, ἡ ἰδανικὴ ἀραιὰ κατάσταση).

Ἐπομένως καὶ ὁ λόγος k_f/k_r πρέπει νὰ εἶναι συνάρτησις τῆς K_c .

$$\frac{k_f}{k_r} = f(K_c)$$

εἴτε

$$\prod_i \frac{c_i^{\bar{a}_i}}{c_i^{a_i}} = f(\prod_i c_i^{v_i}) \quad (3.4)$$

Ἡ σχέσηις ὅμως αὐτὴ πρέπει νὰ ἰσχύη δι' ὅλας τὰς τιμὰς τῶν συγκεντρώσεων. Ἐπαρκῆς πρὸς τοῦτο συνθήκη εἶναι ὅτι:

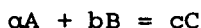
$$\prod_i \frac{c_i^{\bar{a}_i}}{c_i^{a_i}} = (\prod_i c_i^{v_i})^s \quad (3.5)$$

ὅπου $\bar{a}_i - a_i = v_i s$ δι' ὅλας τὰς τιμὰς τοῦ i . (3.6)

Ἐπομένως, μεταξὺ τῶν σταθερῶν ταχυτήτων καὶ τῆς σταθερᾶς ἰσορροπίας ἰσχύει ἡ σχέσηις:

$$\frac{k_f}{k_r} = K_c^s \quad (3.7)$$

Ἐπὶ παραδείγματι ἐάν θεωρήσωμεν τὴν περίπτωσιν ἀπλῆς ἀντιδράσεως:



ἡ σταθερά ἰσορροπίας K_c θὰ εἶναι:

$$K_c = \frac{[C]^c}{[A]^a [B]^b}$$

Έάν διά τάς δύο ταχύτητας $υ_f, υ_r$, βάσει τών άνωτέρω, έχωμεν:

$$υ = υ_f - υ_r = k_f [A]^a [B]^β [C]^γ - k_r [A]^a [B]^β [C]^γ \quad (3.8)$$

είς τήν ίσορροπίαν θά ίσχύη:

$$\frac{k_f}{k_r} = f(K_c) \quad (3.4)$$

εΐτε

$$[A]^{a'-a} [B]^{β'-β} [C]^{γ'-γ} = f([A]^a [B]^β [C]^γ)$$

Ή σχέσις αύτή ίσχύει δι'όλας τάς τιμάς τών συγκεντρώσεων ίσορροπίας τών A, B, C, καί βάσει τής έξιτώσεως (3.5), θά έχωμεν:

$$[A]^{a'-a} [B]^{β'-β} [C]^{γ'-γ} = ([A]^a [B]^β [C]^γ)^s \quad (3.9)$$

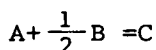
έκ δέ τής έξιτώσεως (3.6) ($a'-a$), ($β'-β$) καί ($γ'-γ$) εΐναι έκαστον, τό αύτό πολλαπλάσιον τών άντιστοιχών στοιχειομετρικών συντελεστών $-a, -b, c$. Έπομένως:

$$\frac{(a'-a)}{-a} = \frac{(β'-β)}{-b} = \frac{(γ'-γ)}{c} = s \quad (3.10)$$

Έάν, λοιπόν, προσδιορισθούν πειραματικώς τά $a, β$ καί $γ$, ή έκφρασις διά τήν άντίθετον άντίδρασιν θά εΐναι σύμφωνος πρός τήν θερμοδυναμικήν, έάν τά $a', β'$ καί $γ'$ έπιλεγούν ώστε νά ικανοποιούν τήν έξιώσιν (3.10). Ή άντίστοιχος σχέσις μεταξύ τών σταθερών ταχύτητος καί τής σταθεράς ίσορροπίας εΐναι:

$$\frac{k_f}{k_r} = K_c^s$$

Έάν, επί παραδείγματι, έχωμεν τήν άντίδρασιν



ότε $a=1$, $b=\frac{1}{2}$, $c=1$ καί προσδιορισθῆ, διά τήν άντίδρασιν πρός τήν πλευράν τοϋ προϊόντος C, ότι $a=1$, $β=1$, $γ=0$, τότε, έκ τής έξιώσεως (3.10) προκύπτει ότι αι έπιτρεπόμεναι έκφράσεις διά τήν άντίστροφον ταχύτητα άντιδράσεως θά εΐναι:

$$k_r [A]^{\frac{1}{2}} [B]^{\frac{3}{4}} [C]^{\frac{1}{2}}$$

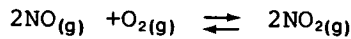
$$k_r [B]^{\frac{1}{2}} [C]$$

$$k_r [A]^{-1} [C]^2 \text{ κλπ.}$$

αντιστοιχοῦσαι εἰς $s = \frac{1}{2}, 1, 2$ κλπ.

Δηλαδή, βάσει τῶν ἀνωτέρω προκύπτει ὅτι μετροῦντες μόνον εἴτε τὴν u_f εἴτε τὴν u_r δυνάμεθα νά προσδιορίσωμεν τὴν ἄλλην, ἐφ' ὅσον ἡ σταθερά ἰσορροπίας K_c εἶναι γνωστή.

Ἐπί παραδείγματι, ἔστω ἡ ἀντίδρασις



Ἄρα:

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}$$

Εὐρέθη πειραματικῶς ὅτι ἡ ταχύτης u_r εἶναι:

$$u_r = k_r [\text{NO}_2]^2$$

Ἐπομένως ἐκ τῆς ἐξισώσεως (3.9) ἔχομεν:

$$[\text{NO}]^{a'-a} [\text{O}_2]^{\beta'-\beta} [\text{NO}_2]^{\gamma'-\gamma} = \left[[\text{NO}]^{-2} [\text{O}_2]^{-1} [\text{NO}_2]^2 \right]^s$$

καί

$$\frac{a'-a}{-a} = \frac{\beta'-\beta}{-b} = \frac{\gamma'-\gamma}{c} = s$$

$$a'-a = -2s, \quad \beta'-\beta = -s, \quad \gamma'-\gamma = 2s, \quad a'=0, \quad \beta'=0, \quad \gamma=0$$

$$\text{καί} \quad s=1, \quad a=2, \quad \beta=1, \quad \gamma'=2$$

Συνεπῶς ἡ u_f θά εἶναι

$$u_f = k_f [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$$

καί

$$K_c = \frac{k_f}{k_r}$$

ἀποτέλεσμα τό ὁποῖον εὐρέθη ἐν συμφωνίᾳ μετὰ τοῦ πειράματος.

Διά νά ἰσχύουν αἱ ἀνωτέρω σχέσεις μεταξὺ τῶν u_f καί u_r πρέπει νά εἴμεθα βέβαιοι ὅτι αἱ εὐρισκόμεναι, πειραματικῶς, αὐταί σχέσεις ἰσχύουν εἰς τὴν ἰσορροπίαν. Μὲ ἄλλους λόγους,

όρθως διατυπώνονται, δίδουν και την όρθήν έκφρασιν τής ίσορροπίας. Δηλαδή ή σταθερά ίσορροπίας πρέπει νά ίσοῦται μέ τόν λόγον τών σταθερών ταχυτήτων τών δύο αντίθετων αντιδράσεων, αἱ ὁποῖαι συνιστοῦν τήν ίσορροπίαν. Μεγάλη προσοχή πρέπει νά δοθῆ εἰς τήν διατύπωσιν τών σταθερών ταχύτητος αντιδράσεων μακράν τής ίσορροπίας.

Ἄς ἴδωμεν περαιτέρω ἐάν ὑπάρχη περιορισμός ὡς πρός τήν τιμήν τοῦ s .

Δοθέντος ὅτι ή ταχύτης τής αντιδράσεως εἶναι:

$$\begin{aligned} v &= \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = v_f - v_r = k_f \prod_i c_i^{\vec{a}_i} - k_r \prod_i c_i^{\overleftarrow{a}_i} = v_f \left(1 - \frac{k_r}{k_f} \frac{\prod_i c_i^{\overleftarrow{a}_i}}{\prod_i c_i^{\vec{a}_i}} \right) = \\ &= v_f \left(1 - \frac{1}{K_c^s} \frac{\prod_i c_i^{\overleftarrow{a}_i}}{\prod_i c_i^{\vec{a}_i}} \right) \end{aligned}$$

καθ' ὅσον

$$\frac{k_f}{k_r} = K_c^s$$

Ἐκ τής θερμοδυναμικῆς ἔχομεν:

$$-s\Delta G = RT \ln \frac{K_c^s}{\prod_i c_i^{\vec{a}_i} / \prod_i c_i^{\overleftarrow{a}_i}} \quad (3.11)$$

εἴτε

$$\frac{K_c^s}{\prod_i c_i^{\vec{a}_i} / \prod_i c_i^{\overleftarrow{a}_i}} = e^{-\frac{s\Delta G}{RT}} \quad (3.12)$$

Ἄρα:

$$v = v_f (1 - e^{-\frac{s\Delta G}{RT}}) = v_f (e^{-\frac{s\Delta G}{RT}} - 1) \quad (3.13)$$

Λίαν πλησίον τής ίσορροπίας ἔχομεν $\Delta G \ll RT$ καί ἄρα:

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{v_f s (-\Delta G)}{RT} = \frac{v_f s (-\Delta G)}{RT} \quad (3.14)$$

Παρατηροῦμεν λοιπόν ὅτι ὁ ἐκθέτης s πρέπει νά εἶναι θετι- κός (ἀκέραιος ἢ κλασματικός), διότι ἄλλως ή ταχύτης θά ἦτο θετική πρός τήν κατεύθυνσιν τής αύξήσεως τής ἐλευθέρως ἐνθαλπίας. Τοῦτο ὁμως θά εὐρίσκετο εἰς αντίθεσιν πρός τήν θερμοδυναμικήν.

Ἐπὸ τὰς ἄνωτέρω συνθήκας, ἦτοι πλησίον τής ίσορροπίας,

ή ταχύτης αντίδρασεως είναι ανάλογος της χημικής συγγενείας της αντίδρασεως, A , ή οποία έξε όρισμοϋ είναι $A = -\Delta G = -\sum_i \mu_i \nu_i$, όπου μ_i τό χημικόν δυναμικόν τοϋ συστατικοϋ i . Είς τήν ίσορροπίαν προφανώς είναι $\Delta G = 0$, καί $u = 0$.

3.2. Άρχή τής μικροσκοπικής αντιστρεπτότητος

Κατά τήν ίσορροπίαν ή ταχύτης τής αντίδρασεως πρός τήν πλευράν τών προΐόντων, u_r , ίσοϋται πρός τήν ταχύτητα αντίδρασεως πρός τήν πλευράν τών αντιδρώντων, u_l . Έπί παραδείγματι, είς τήν περίπτωσιν αντίδρασεως πρώτης τάξεως, κατά τήν μετατροπήν τοϋ συστατικοϋ A είς C καί αντιθέτως



είς τήν ίσορροπίαν θά έχωμεν:

$$\frac{d[A]}{dt} = 0 = -k_1[A] + k_{-1}[C] \quad (3.16)$$

Άς υποθέσωμεν ότι υπάρχει καί έτερος μηχανισμός αντίδρασεως, μέσω ένός ένδιαμέσου B ,

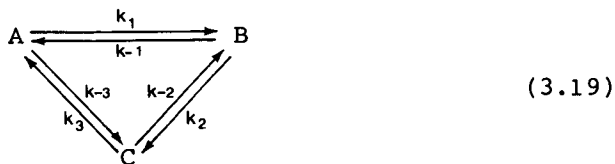


Είναι δυνατόν νά διατηρηθῆ ή ίσορροπία μεταξύ A καί C , ώστε τό A νά μεταβῆ είς τό C διερχόμενον διά τοϋ ένδιαμέσου B αλλά τό C νά έπιστρέψῃ είς τό A άπ'εύθείας; Βεβαίως δυνατόμεθα νά διατηρήσωμεν σταθεράν συγκέντρωσιν τοϋ συστατικοϋ A , ήτοι:

$$\frac{d[A]}{dt} = 0 = -k_2[A] + k_{-1}[C] \quad (3.18)$$

άλλά μία τοιαύτη κυκλική αντιστάθμισις τών ταχυτήτων αντίδρασεων άπαγορεύεται υπό τής άρχῆς τής μικροσκοπικής αντιστρεπτότητος κατά τήν όποίαν: "Όταν είς έν σύστημα άποκατασταθῆ ή ίσορροπία, τότε αί ταχύτητες, πρός τάς δύο αντιθέτους διευθύνσεις δι'έκαστον στάδιον τής όλικῆς αντι-

δράσεως, πρέπει να είναι ίσαι". Μολονότι ο όρισμός αυτός προσομοιάζει προς τον άνωτέρω δοθέντα κινητικόν όρισμόν τής ίσορροπίας, έν τούτοις, οί δύο όρισμοί δέν συμπίπτουν. Δηλαδή είς έν σύστημα μέ περισσότερας στοιχειώδεις αντίδράσεις, κατά τήν ίσορροπίαν, πρέπει να ίσχύη ή άρχή τής μικροσκοπικής άντιστρεπτότητος ή όποία άπαιτεϊ όπως ή ταχύτης μεταβολής $A \rightarrow B$ είναι ίση προς τήν ταχύτητα μεταβολής $B \rightarrow A$ κ.ο.κ. Βάσει τής άρχής αύτης, ή κυκλική διεργασία πρέπει να είναι:



καί ή όποία όδηγεϊ εύθέως είς τήν σχέσηιν

$$k_1 k_2 k_3 = k_{-1} k_{-2} k_{-3} \quad (3.20)$$

καθ' όσον έκαστον στάδιον πρέπει να είναι επίσης έν ίσορροπία, ήτοι:

$$\frac{[B]_e}{[A]_e} = \frac{k_1}{k_{-1}}, \quad \frac{[B]_e}{[C]_e} = \frac{k_{-2}}{k_2}, \quad \frac{[A]_e}{[C]_e} = \frac{k_3}{k_{-3}} \quad (3.21)$$

Έπομένως, αϊ 6 σταθεραί ταχύτητες του προηγουμένου σχήματος δέν είναι άνεξάρτητοι.

Η άρχή αύτή άποτελεϊ σπουδαίαν πρόσθετον παραδοχήν είς τούς νόμους τής κινητικής κατά τήν μελέτην τών μηχανισμών τών αντίδράσεων.

Τά άνωτέρω γίνονται περισσότερο κατανοητά εάν θεωρήσωμεν τό προηγούμενον παράδειγμα. Κατά τήν ίσορροπίαν, τά χημικά δυναμικά πρέπει να είναι ίσα:

$$\mu_A = \mu_B = \mu_C$$

Η θερμοδυναμική δέν θέτει προσθέτους περιορισμούς, καί αϊ σταθεραί ίσορροπίας δύνανται να έκφρασθούν ώς:

$$\frac{[A]_e}{[B]_e} = K_1, \quad \frac{[B]_e}{[C]_e} = K_2, \quad \frac{[C]_e}{[A]_e} = K_3 \quad (3.22)$$

όπου $[A]_e$, $[B]_e$, $[C]_e$ αναφέρονται εις συγκεντρώσεις ισορροπίας.

Ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως εἶναι:

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= -(k_1+k_{-3})[A]+k_{-1}[B]+k_3[C] \\ \frac{d[B]}{dt} &= -(k_2+k_{-1})[B]+k_1[A]+k_{-2}[C] \\ \frac{d[C]}{dt} &= -(k_3+k_{-2})[C]+k_2[B]+k_{-3}[A] \end{aligned} \quad (3.23)$$

Εἰς τὴν ἰσορροπίαν θὰ ἔχωμεν:

$$\frac{d[A]}{dt} = 0 = -(k_1+k_{-3})[A]+k_{-1}[B]+k_3[C] \quad (3.24)$$

Ὁμοίως $\frac{d[B]}{dt} = 0$, $\frac{d[C]}{dt} = 0$ καὶ ἄρα:

$$\begin{aligned} (k_1+k_{-3})[A] &= k_{-1}[B]+k_3[C] \\ (k_2+k_{-1})[B] &= k_1[A]+k_{-2}[C] \\ (k_3+k_{-2})[C] &= k_2[B]+k_{-3}[A] \end{aligned} \quad (3.25)$$

Ἐκ τῶν τριῶν τούτων ἐξισώσεων λαμβάνομεν:

$$\frac{[A]_e}{[B]_e} = \frac{k_3k_2+k_3k_{-1}+k_{-1}k_{-2}}{k_{-3}k_{-2}+k_3k_1+k_1k_{-2}} \quad (3.26)$$

$$\frac{[A]_e}{[C]_e} = \frac{k_3k_2+k_3k_{-1}+k_{-1}k_{-2}}{k_{-3}k_2+k_{-1}k_{-3}+k_1k_2} \quad (3.27)$$

$$\frac{[B]_e}{[C]_e} = \frac{k_{-3}k_{-2}+k_3k_1+k_1k_{-2}}{k_{-3}k_2+k_{-1}k_{-3}+k_1k_2} \quad (3.28)$$

Ἐάν αἱ σχέσεις αὐταὶ συγκριθοῦν μετὰ τῆς ἐξισώσεως (3.22) εἶναι προφανές ὅτι ὅλαι αἱ ὑπὸ τῆς θερμοδυναμικῆς ἀπαιτοῦ - μεναι συνθῆκαι ἱκανοποιοῦνται, ἄνευ τῆς ἀναγκαιότητος τῶν σχέσεων:

$$\frac{k_{-1}}{k_1} = K_1, \quad \frac{k_{-2}}{k_2} = K_2, \quad \frac{k_{-3}}{k_3} = K_3 \quad (3.29)$$

Διά νά λάβωμεν τās ως άνω έξισώσεις πρέπει νά γίνη χρήση της άρχης της μικροσκοπικής άντιστρεπτότητας, ή όποία άπαιτεϊ όπως έκαστον στάδιον είναι, επίσης, έν ίσορροπία, ήτοι:

$$\frac{[A]_e}{[B]_e} = \frac{k_{-1}}{k_1}, \quad \frac{[B]_e}{[C]_e} = \frac{k_{-2}}{k_2}, \quad \frac{[A]_e}{[C]_e} = \frac{k_3}{k_{-3}} \quad (3.30)$$

Δηλαδή εάν αι σχέσεις αύται συνδυασθοϋν μετά τών θερμοδυναμικών έξισώσεων (3.22), λαμβάνομεν τās σχέσεις (3.29). Η σχέση (3.30), ή όποία είναι συνέπεια της άρχης της μικροσκοπικής άντιστρεπτότητας, εάν χρησιμοποιηθῆ διά τήν άπλοποίησην τών έξισώσεων (3.26), (3.27), (3.28), δίδει:

$$\frac{[A]_e}{[B]_e} = \frac{k_{-1}}{k_1} \left[\frac{k_1 k_2 k_3 + k_1 k_3 k_{-1} + k_1 k_{-1} k_{-2}}{k_{-1} k_{-3} k_{-2} + k_{-1} k_3 k_1 + k_{-1} k_1 k_{-2}} \right] = \frac{k_1}{k_1} = K_1 \quad (3.31)$$

Καθ' όμοιον τρόπον:

$$\frac{[B]_e}{[C]_e} = \frac{k_{-2}}{k_2} = K_2, \quad \frac{[C]_e}{[A]_e} = \frac{k_{-3}}{k_3} = K_3 \quad (3.32)$$

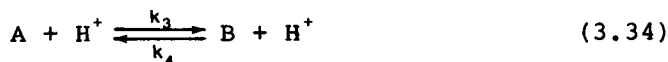
Διά συνδυασμοϋ τών έξισώσεων τούτων προκύπτει:

$$k_1 k_2 k_3 = k_{-1} k_{-2} k_{-3} \quad (3.20)$$

Γενικώς, λοιπόν, όταν είς δεδομένην αντίδρασιν υπάρχουν δύο ή περισσότεροι τρόποι μεταβολῆς, πρέπει νά ίσχύη ή άρχή της μικροσκοπικής άντιστρεπτότητας.

Άς λάβωμεν έτερον παράδειγμα:

θεωρήσωμεν ότι ή μετατροπή τοϋ Α είς τό προϊόν Β δύναται νά λάβη χώραν άφ' ενός μέν δι' άντιδράσεως πρώτης τάξεως, άφ' έτέρου δέ δι' άντιδράσεως δευτέρας τάξεως, τῆ συμμετοχῆ Η⁺, κατά τό σχῆμα:



Η κινητική έξίσωσις διά τόν σχηματισμόν τοϋ προϊόντος Β είναι:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] + k_3[A][H^+] - k_4[B][H^+] \quad (3.35)$$

Είς τήν ίσορροπίαν:
$$-\frac{d[A]_e}{dt} = \frac{d[B]_e}{dt} = 0 \quad (3.36)$$

καί έπομένως έχομεν:

$$K = \frac{[B]_e}{[A]_e} = \frac{k_1 + k_3 [H^+]}{k_2 + k_4 [H^+]} \quad (3.37)$$

Άλλά τό ασύνηθες τουτο άποτέλεσμα, κατά τό όποϊον ή σταθερά ίσορροπίας έξαρτάται έκ τής συγκεντρώσεως του H^+ , δύναται νά έξηγηθῆ βάσει τής άρχῆς τής μικροσκοπικῆς άντιστρεπτότητος, ή όποία άπαιτεϊ όπως είς έκαστον, επί μέρους, στάδιον έχομεν επίσης ίσορροπίαν. Έπομένως είς τήν ίσορροπίαν ίσχύει:

$$k_1 [A]_e = k_2 [B]_e \quad (3.38)$$

καί

$$k_3 [A]_e [H^+]_e = k_4 [B]_e [H^+]_e \quad (3.39)$$

Δι' άντικαταστάσεως τών έξισώσεων τούτων είς τήν προηγουμένην, εύρίσκομεν ότι ό όρος τής συγκεντρώσεως του H^+ , όρθως, δέν έμφανίζεται πλέον. Άρα:

$$K = \frac{[B]_e}{[A]_e} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{k_3}{k_4} \quad (3.40)$$

Δηλαδή ό λόγος k_3/k_4 είναι κατ' άνάγκην ίσος πρός τόν λόγον k_1/k_2 .

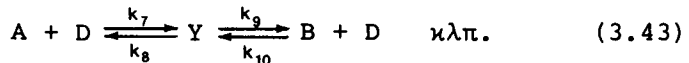
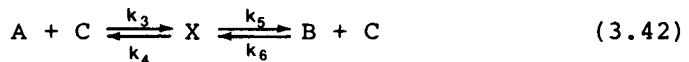
Είς ώρισμένες όμως περιπτώσεις είναι δυνατόν νά έχομεν λανθασμένα άποτελέσματα, έφ' όσον ή άρχή τής μικροσκοπικῆς άντιστρεπτότητος δέν έρμηνευθῆ όρθως. Επί παραδείγματι διευτυπώθη ή άποψις ότι αί σταθεραί ταχύτητος k_1, k_2 (διά τās δύο άντιθέτους κατευθύνσεις) πρέπει νά έπηρεάζωνται κατά τόν αυτόν τρόπον κατά τήν μεταβολήν του pH του διαλύματος ή τής διηλεκτρικῆς σταθεράς. Τουτο είναι άληθές, μόνον, έφ' όσον ή σταθερά ίσορροπίας είναι άνεξάρτητος του pH ή τής διηλεκτρικῆς σταθεράς.

Κατά τήν θεωρίαν τής μεταβατικῆς καταστάσεως ή ένεργός κατάσταση (ένεργόν σύμπλοκον) πρέπει νά είναι ή αύτή κατ' άνφοτέρας τās διευθύνσεις. Δηλαδή, βάσει τής θεωρίας τής μεταβατικῆς καταστάσεως ή πλέον πιθανή άτραπός τής άντιδράσε-

ὡς, κατὰ τὴν μίαν διεύθυνσιν, εἶναι καὶ ἡ πλέον πιθανή, κατὰ τὴν ἀντίθετον διεύθυνσιν, καὶ ὡς ἐκ τούτου, εἰς τὴν θεωρίαν αὐτὴν, ἡ ἀρχὴ τῆς μικροσκοπικῆς ἀντιστρεπτότητος δέν εἰσάγει τί τό νέον.

Τό συμπέρασμα ἐκ τῆς ἀρχῆς τῆς μικροσκοπικῆς ἀντιστρεπτότητος εἶναι ὅτι, διὰ στοιχειώδεις διεργασίας, ὁ λόγος τῶν σταθερῶν ταχυτήτων k_f/k_r ἰσοῦται πρὸς τὴν σταθερὰν ἰσορροπίας. Εἰς ὠρισμένας πολυπλόκους διεργασίας πρέπει νά καθορισθοῦν αἱ συνθῆκαι ὑπὸ τὰς ὁποίας ὁ λόγος τούτων ἰσοῦται πρὸς τὴν σταθερὰν ἰσορροπίας.

Θεωρήσωμεν τὴν ἀντίδρασιν $A \rightleftharpoons B$ ἡ ὁποία λαμβάνει χώραν διὰ διαφόρων μηχανισμῶν, π.χ.



ὅπου C καὶ D εἶναι καταλύται τῆς ἀντιδράσεως καὶ X, Y ἐνδιάμεσα προϊόντα. Εἰς τὴν ἰσορροπίαν ἡ ταχύτης σχηματισμοῦ τῶν συστατικῶν B ἐκ τοῦ A, δι' ἐκάστην τῶν ἀντιδράσεων, εἶναι ἴση πρὸς τὴν ταχύτητα σχηματισμοῦ τῶν συστατικῶν A ἐκ τοῦ B, δι' ἐκάστην τῶν ἀντιστρόφων ἀντιδράσεων κ.ο.κ. Ἄρα:

$$K_{eq} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{k_3 k_5}{k_4 k_6} = \frac{k_7 k_9}{k_8 k_{10}} \quad \text{κ.λ.π.} \quad (3.44)$$

Συνεπῶς ἡ σταθερὰ ἰσορροπίας δέν ἐξαρτᾶται ἐκ τῶν διαφόρων καταλυομένων ὁδῶν, ἀλλ' ὑπάρχουν ὠρισμένοι περιορισμοὶ διὰ τὰς σταθερὰς ταχύτητος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 4

Συμφώνως πρὸς τὸν δεύτερον θερμοδυναμικὸν νόμον εἰς ἓν σύστημα (ἀνοικτὸν ἢ κλειστὸν) ἔχομεν παραγωγὴν ἔντροπίας, ἡ-
τοι:

$$d_i S \geq 0 \quad (4.1)$$

ὅπου ἡ ἰσότης ἀναφέρεται εἰς ἀντιστρεπτήν μεταβολήν.
Εἰς τὸ σύστημα τοῦτο ἔχομεν

$$dS = d_e S + d_i S \quad (4.2)$$

ὅπου $d_e S$ εἶναι ἡ ἔντροπία τὴν ὁποίαν λαμβάνει τὸ σύστημα καὶ $d_i S$ ἡ παραγομένη ἐντὸς τοῦ συστήματος ἔντροπία. Εἰς κλει-
στὸν σύστημα, $d_e S$ ἰσοῦται πρὸς dq/T . Δηλαδή ἡ ἔντροπία τοῦ
συστήματος δύναται νὰ μεταβληθῇ κατὰ δύο τρόπους, εἴτε λόγῳ
ἀνταλλαγῆς ἔντροπίας μετὰ τοῦ περιβάλλοντος, εἴτε λόγῳ πα-
ραγωγῆς ἔντροπίας ἐντὸς τοῦ συστήματος.

4.1. Μέθοδος Onsager

Ἡ ταχύτης παραγωγῆς ἔντροπίας ἐντὸς τοῦ συστήματος δύ-
ναται νὰ γραφῇ ὡς τὸ ἄθροισμα γινομένων τῶν γενικευμένων δυ-
νάμεων, X_k , π.χ. πτώσις θερμοκρασίας, χημικὸν δυναμικόν, καὶ
τῶν ἀντιστοιχῶν γενικευμένων ροῶν, J_k , μιᾶς διεργασίας

$$\frac{d_i S}{dt} = \sum_k J_k X_k \geq 0 \quad (4.3)$$

ὅπου ἡ ἰσότης ἀναφέρεται εἰς τὴν ἀντιστρεπτήν διεξαγωγήν αὐ-

της. Εάν π.χ. X_i είναι η πίεσις της θερμοκρασίας, ή J_i θά είναι η ροή ενέργειας (θερμότητας).

Πλησίον της ισορροπίας, υποθέτοντες ότι η πίεσις X_i δέν είναι μεγάλη, ή σχέσις μεταξύ δυνάμεως και ροής είναι γραμμική. Τοιαῦται σχέσεις περιλαμβάνουν έμπειρικούς νόμους, ως π.χ. τοῦ Fick διά τήν διάχυσιν, ή Fourier διά τήν ροήν θερμότητος κλπ.

Αί γραμμικαί αὔται σχέσεις καλοῦνται φαινομενολογικαί καί έκφράζονται διά τής σχέσεως

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j \quad (4.4)$$

ὅπου L_{ij} = φαινομενολογικοί συντελεσταί.

Εἰς τήν περίπτωσιν δύο ταυτοχρόνων μή ἀντιστρεπτῶν διεργασιῶν, δηλαδή εἰς συστήματα εἰς τά ὁποῖα δύο ἢ περισσότεραι δυνάμεις δροῦν ταυτοχρόνως, ἔχομεν δύο εἴδη ροής καί αἱ φαινομενολογικαί σχέσεις εἶναι:

$$J_1 = L_{11} X_1 + L_{12} X_2 \quad (4.5)$$

$$J_2 = L_{21} X_1 + L_{22} X_2 \quad (4.6)$$

Δηλαδή ἡ ροή εἶναι ἴση πρός τό ἀθροισμα ὄρων, ἕκαστος τῶν ὁποίων εἶναι ἀνάλογος τής γενικευμένης δυνάμεως.

Ὑπό τοῦ Onsager διατυποῦται ἡ ἐξῆς σχέσις μεταξύ τῶν φαινομενολογικῶν συντελεστῶν:

$$L_{ij} = L_{ji} \quad (4.7)$$

π.χ. $L_{21} = L_{12}$

Ἡ σχέσις αὕτη βασίζεται ἐπί τής ἀρχῆς τής μικροσκοπικῆς ἀντιστρεπτότητος.

Εἰς τήν σχέσιν

$$J_e = L_{11} X_e + L_{12} X_m$$

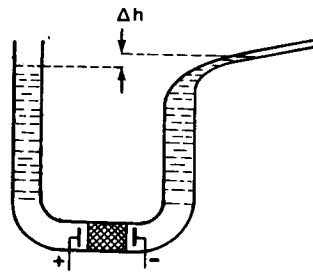
$$J_m = L_{21} X_e + L_{22} X_m$$

Εάν J_e είναι ροή θερμότητας και J_m ροή ύλης, ή X_e είναι η πτώσις της θερμοκρασίας και X_m ή αντίστοιχος δύναμις διά τήν διάχυσιν, δηλαδή η πτώσις του χημικού δυναμικού. Οι συντελεσταί L_{ij} έχουν άπλην έρμηνείαν καθ' όσον δίδουν τήν ροήν τής ποσότητας, π.χ. J_e , συναρτήσει τής δυνάμεως ή όποία σχετίζεται μέ τήν πτώσιν του έντατικού παράγοντος, X_e , ό όποϊος αντίστοιχεϊ είς τήν ποσότητα αύτήν. Οι συντελεσταί L_{ij} ($i \neq j$) περιγράφουν τήν συμβολήν των δύο έτέρων διεργασιών, ήτοι δίδουν τήν ροήν τής ποσότητας τήν προκαλουμένην από τήν πτώσιν του έντατικού παράγοντος, ό όποϊος δέν σχετίζεται κατά τρόπον άμεσον μετ' αύτής. Είς τό ως άνω παράδειγμα ό συντελεστής L_{12} παριστᾶ τήν επίδρασιν τής διαφορᾶς χημικού δυναμικού X_m επί τής ροῆς θερμότητας J_e και ό συντελεστής L_{21} παριστᾶ τήν επίδρασιν τής διαφορᾶς θερμοκρασίας X_e επί τής ροῆς ύλης J_m .

Διά $L_{ij} = 0$ έχομεν άπουσίαν συζεύξεως μεταξύ των δύο διεργασιών και ή δύναμις X_i δέν δύναται νά προκαλέση ροήν J_j . Εάν $L_{ij} = 0$, προκύπτει έκ τής σχέσεως Onsager: $L_{ji} = 0$.

Διά τήν καλύτεραν κατανόησιν των άνωτέρω, ᾶς αναφερθῶμεν είς τήν περίπτωσιν των ήλεκτροκινητικῶν φαινομένων.

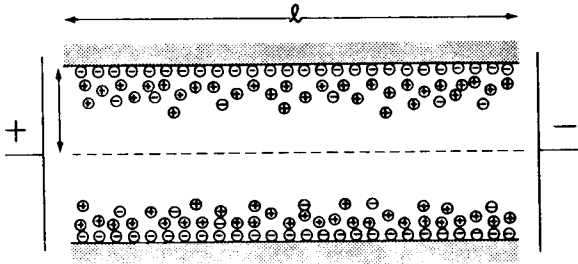
Είναι γνωστόν ότι μέρος τής μεταξύ δύο φάσεων δημιουργουμένης διπλῆς στιβάδος δέν είναι σταθερῶς προσηρημένον είς αύτήν, άλλ' είναι εύκίνητον (διάχυτον). Ἡ ύπαρξις τής διπλῆς στιβάδος έχει ως συνέπειαν τήν εμφάνισιν τεσσάρων ήλεκτροκινητικῶν φαινομένων. θεωρήσωμεν διά τήν άπλότητα τό σχῆμα (4.1).



Σχ. 4.1.

Τό δοχεϊον, τό όποϊον έχει πορώδες διάφραγμα έκ χαλαζίου, πληροῦται δι' ύδατος. Εάν εφαρμοσθῆ μεταξύ των ήλεκτροδίων μία διαφορά δυναμικού, παρατηρεϊται ροή ύδατος πρός τό διαμέρισμα τής καθόδου. Είς τήν περίπτωσιν χαλαζίου και ύδατος τό διάχυτον (εύκίνητον) μέρος τής διπλῆς στιβάδος είναι θετικῶς

φορτισμένον ὡς δεικνύεται εἰς τὸ σχῆμα (4.2).



Σχ. 4.2.

Τὸ ὕδωρ μεταφέρεται ὑπὸ τῶν θετικῶν ἰόντων, τῶν εὐρισκομένων εἰς τὸ διάχυτον (εὐκίνητον) μέρος, πρὸς τὸ ἀρνητικὸν ἠλεκτρόδιον, μέ ἀποτέλεσμα νά ἀνυψωθῇ ἡ στάθμη τοῦ ὕδατος εἰς τὸ διαμέρισμα τοῦτο καί νά ἐμφανισθῇ μία διαφορά πιέσεως ΔP . Τὸ φαινόμενον καλεῖται ἠλεκτροώσμωσις. Ἀντιθέτως, ἐάν διὰ πιέσεως ἐξαναγκάσωμεν νά διέλθῃ τὸ ὕδωρ διὰ τῶν πόρων τοῦ διαφράγματος, μεταφέρει τοῦτο φορτία ἐκ τῆς μιᾶς πλευρᾶς τοῦ διαφράγματος εἰς τὴν ἄλλην, μέ ἀποτέλεσμα τὴν ἐμφάνισιν, μεταξὺ τῶν ἠλεκτροδίων, διαφορᾶς δυναμικοῦ $\Delta\Phi$.

Ἐάν ἡ ροὴ φορτίων εἶναι τὸ ἠλεκτρικὸν ρεῦμα I καί ἡ ροὴ ὕλης ὁ ρέων ὄγκος τοῦ ὑγροῦ, J , αἱ φαινομενολογικαὶ σχέσεις ἐκφράζονται ὡς

$$I = L_{11} \Delta\Phi + L_{12} \Delta P \quad (4.8)$$

$$J = L_{21} \Delta\Phi + L_{22} \Delta P \quad (4.9)$$

Βάσει τῆς ἀρχῆς Onsager, ἔχομεν:

$$L_{21} = L_{12}$$

Δυνάμεθα ἤδη νά ὀρίσωμεν τὰ κάτωθι ἠλεκτροκινητικὰ φαινόμενα:

1) Ἠλεκτροωσμωτική ροὴ ἢ ἠλεκτροώσμωσις:

Ἐάν $\Delta P = 0$, τότε ἐκ τῶν ἐξισώσεων (4.8) καί (4.9) διὰ διαιρέσεως λαμβάνομεν:

$$\left(\frac{J}{I} \right)_{\Delta P=0} = \frac{L_{21}}{L_{11}} \quad (4.10)$$

δηλαδή την ροή ύλης δια του ηλεκτρικού ρεύματος, όταν η πίεσις είναι ομοιόμορφος.

2) Ηλεκτροωσμωτική πίεσις: 'Εάν $J=0$, τότε

$$\left(\frac{\Delta P}{\Delta \Phi}\right)_{J=0} = -\frac{L_{21}}{L_{22}} \quad (4.11)$$

δηλαδή την διαφοράν πιέσεως δια της διαφοράς δυναμικοῦ, όταν η ροή της ύλης είναι μηδενική.

3) Δυναμικόν ροῆς: 'Εάν $I=0$, τότε

$$\left(\frac{\Delta \Phi}{\Delta P}\right)_{I=0} = -\frac{L_{12}}{L_{11}} \quad (4.12)$$

δηλαδή την διαφοράν δυναμικοῦ δια της διαφοράς πιέσεως όταν τό ηλεκτρικόν ρεύμα είναι μηδενικόν.

4) Έντασις ροῆς: 'Εάν $\Delta \Phi=0$, τότε

$$\left(\frac{I}{J}\right)_{\Delta \Phi=0} = \frac{L_{12}}{L_{22}} \quad (4.13)$$

δηλαδή τό ηλεκτρικόν ρεύμα δια της ροῆς ύλης εἰς μηδενικήν διαφοράν δυναμικοῦ.

'Εφ' ὅσον ἰσχύη ἡ σχέσις τοῦ Onsager

$$L_{12} = L_{21}$$

ἔπεται ὅτι:

$$\varepsilon = \frac{L_{12}}{L_{22}} = \frac{L_{21}}{L_{22}}, \quad \varepsilon' = \frac{L_{12}}{L_{11}} = \frac{L_{21}}{L_{11}} \quad (4.14)$$

καί συνεπῶς, ἔχομεν δύο διαφόρους φυσικάς ἐρμηνείας τῶν ποσοτήτων ε καί ε' ἀποδιδομένας ὑπό τῶν κατωτέρω σχέσεων:

$$\varepsilon = \left(\frac{\Delta \Phi}{\Delta P}\right)_{I=0} = - \left(\frac{J}{I}\right)_{\Delta P=0} \quad (4.15)$$

$$\varepsilon' = \left(\frac{\Delta P}{\Delta \Phi}\right)_{J=0} = - \left(\frac{I}{J}\right)_{\Delta \Phi=0} \quad (4.16)$$

Δι' ἕκαστον ὡσμωτικόν φαινόμενον ἔχομεν καί ἀντίστοιχον φαινόμενον ροῆς.

Αι τέσσαρες αúται άλληλεπιδράσεις δύνανται νά μετρηθοϋν άνεξαρτήτως άλλήλων. Τό δυναμικόν είς τήν διαχωριστικήν γραμμήν, μεταξύ τοϋ σταθεροϋ καί εύκινήτου μέρους τής διπλής στιβάδος, άποτελεϊ τό ζήτα-δυναμικόν (ζ -δυναμικόν). Άλλά τό φορτίον τοϋ εύκινήτου μέρους τής διπλής στιβάδος, δ , έξαρτάται έκ τοϋ ζ -δυναμικοϋ καί, συνεπώς, τό μέγεθος όλων τών ήλεκτροκινητικῶν φαινομένων έξαρτάται έκ τοϋ ζ -δυναμικοϋ.

4.2. Παραγωγή έντροπίας καί στάσιμος κατάστασις

Ή έννοια τής παραγωγής έντροπίας είς έν σύστημα, είς τό όποϊον λαμβάνει χώραν μή άντιστρεπτή διεργασία, έχει ίδιαι τέραν σημασίαν είς τάς χημικάς άντιδράσεις. Θεωρήσωμεν πρός τοϋτο κλειστόν σύστημα υπό σταθεράν P καί T καθ'όλην τήν έκτασιν αϋτοϋ καί είς τό όποϊον λαμβάνει χώραν μή άντιστρεπτή χημική άντίδρασις. Συμφώνως πρός τήν έξίλωσιν Gibbs έχομεν:

$$TdS = dU + PdV - \sum_i \mu_i dn_i \quad (4.17)$$

Άλλ' ίσχύει:

$$dS = d_e S + d_i S$$

καί
$$Td_e S = dq = dU + PdV \quad (4.18)$$

καθ'όσον ή θερμότης μεταφέρεται είς τό σύστημα ίσοθέρμως καί άντιστρεπτῶς. Άρα:

$$d_i S = - \frac{1}{T} \sum_i \mu_i dn_i \quad (4.19)$$

Λαμβάνοντες ύπ'όψιν τήν μεταβλητήν προόδου τής άντιδράσεως, ξ , όριζομένην υπό τής σχέσεως

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$$

θά έχωμεν:

$$\frac{d_i S}{dt} = - \frac{1}{T} \frac{d\xi}{dt} \sum_i \nu_i \mu_i \quad (4.20)$$

όπου ν_i οί στοιχειομετρικοί συντελεσταί τής έξισώσεως τής άντιδράσεως.

Ἡ χημικὴ συγγένεια ὁρίζεται ὑπὸ τῆς σχέσεως

$$A = - \sum_i \nu_i \mu_i$$

καὶ ἄρα:

$$\frac{T}{V} \frac{d_i S}{dt} = \frac{d\xi}{dt} \frac{A}{V} = rA \quad (4.21)$$

Ἡ ἐξίσωσις αὐτὴ εἶναι τῆς γνωστῆς ἤδη μορφῆς, ἐξ. (4.3),

$$T\theta = JX \quad (4.22)$$

ὅπου θ ἡ ταχύτης παραγωγῆς ἐντροπίας κατὰ μονάδα ὄγκου.

Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν, ἡ γενικευμένη ροή J εἶναι ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως

$$r = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad (4.23)$$

καὶ ἡ γενικευμένη δύναμις X εἶναι ἡ χημικὴ συγγένεια A .

Εἰς τὴν ἰσορροπίαν ἡ ταχύτης παραγωγῆς ἐντροπίας $\dot{S} = 0$, ἐνῶ εἰς τὴν στάσιμον κατάστασιν ἡ ταχύτης παραγωγῆς ἐντροπίας ἔχει τὴν ἐλαχίστην τιμὴν, ὑπὸ ὠρισμένας περιοριστικὰς συνθήκας.

Θεωρήσωμεν ὑγρὰς φάσεις, I καὶ II, αἱ ὁποῖαι εὐρίσκονται εἰς διάφορον θερμοκρασίαν. Ἐστω J_e ἡ ροή ἐνεργείας μεταξὺ τῶν δύο φάσεων καὶ J_m ἡ ροή ὕλης. Ἡ περιοριστικὴ συνθήκη εἶναι ὅτι αἱ θερμοκρασίαι τῶν δύο φάσεων παραμένουν σταθεραὶ καὶ δέν ὑπάρχει ροή ὕλης μεταξὺ συστήματος καὶ περιβάλλοντος. Αἱ φαινομενολογικαὶ σχέσεις, κατὰ ταῦτα, εἶναι:

$$J_e = L_{11} X_e + L_{12} X_m \quad (4.24)$$

$$J_m = L_{21} X_e + L_{22} X_m \quad (4.25)$$

Ἡ ταχύτης παραγωγῆς ἐντροπίας εἶναι:

$$\frac{d_i S}{dt} = J_e X_e + J_m X_m > 0 \quad (4.26)$$

Ἄρα, βάσει τῶν ἐξισώσεων (4.24), (4.25), ἔχομεν:

$$\frac{d_i S}{dt} = L_{11} X_e^2 + 2L_{21} X_e X_m + L_{22} X_m^2 > 0 \quad (4.27)$$

καθ' ὄσον

$$L_{21} = L_{12}$$

Ἐάν λάβωμεν τήν παράγωγον τῆς ἐξισώσεως αὐτῆς, ὡς πρός X_m , ὑπό X_e σταθερόν, εὐρίσκομεν:

$$\frac{\partial}{\partial X_m} \left(\frac{d_i S}{dt} \right) = 2(L_{21} X_e + L_{22} X_m) = 2J_m \quad (4.28)$$

Διά δεδομένην τιμήν X_e , ἡ $\frac{d_i S}{dt}$ εἶναι ἐλαχίστη (ἐκ τῆς ἐξισώσεως (4.28) ὁ L_{22} πρέπει νά εἶναι θετικός καί τοῦτο ἀποκλείει τήν δυνατότητα ὑπάρξεως μεγίστου) διά τιμάς τοῦ X_m καθοριζομένης ὑπό τῆς σχέσεως

$$L_{21} X_e + L_{22} X_m = 0 \quad (4.29)$$

Ἐκ τῆς σχέσεως (4.25) προκύπτει ὅτι εἰς τήν περίπτωσιν αὐτήν $J_m = 0$. Συνεπῶς ἡ ταχύτης παραγωγῆς ἐντροπίας εἶναι ἐλαχίστη ὅταν ἡ διεργασία J_m φθάνη εἰς πέρας, $J_m = 0$. Αἱ συνθήκαι αὐταί, ἥτοι σταθερά δεδομένη τιμή τοῦ X_e καί $J_m = 0$, χαρακτηρίζουν τήν στάσιμον κατάστασιν κατά τήν ὁποίαν ἔχομεν ροήν θερμότητος μεταξὺ τῶν δύο φάσεων, ἀλλ' ὄχι ὕλης.

Ἡ ἐλαχίστη τιμή τῆς $d_i S/dt$ εἶναι μηδενική καί ἀντιστοιχεῖ εἰς τήν ἔλλειψιν ροῆς ὕλης καί ἐνεργείας ($X_e = 0$, $X_m = 0$), ἡ ὁποία ἀντιστοιχεῖ εἰς τήν ἰσορροπίαν. Ἐπομένως ἡ κατάστασις ἰσορροπίας εἶναι μία ὀριακή περίπτωσις τῆς στασίμου καταστάσεως.

Εἰς τήν στάσιμον κατάστασιν αἱ μακροσκοπικαί παράμετροι, ὡς π.χ. T, P , σύνθεσις, ἔχουν τιμάς χρονικῶς ἀμεταβλήτους, μολονότι αὐταί εἶναι τοπικῶς διάφοροι. Αἱ μεταβληταί T καί S ὀρίζονται βεβαίως μόνον ἐπί συστημάτων ἐν ἰσορροπίᾳ.

Θεωρήσωμεν δύο ἀποθήκας θερμότητος εἰς T_1 καί T_2 ($T_2 > T_1$) ἐν ἐπαφῇ μέ μεταλλικὴν ράβδον κατά μήκος τῆς ὁποίας ἔχομεν ροήν θερμότητος.

Ἡ ταχύτης παραγωγῆς ἐντροπίας τοῦ συστήματος εἶναι:

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{d}{dt} \left(q \frac{\Delta T}{T^2} \right) \quad (4.30)$$

ἐάν ἡ ΔT εἶναι μικρά.

Παρομοίαν περίπτωσιν ἔχομεν εἰς χημικὰς ἀντιδράσεις εἰς ρέοντα συστήματα, εἰς τὰ ὅποια ἡ συγκέντρωσις διαφέρει ἀπὸ θέσεως εἰς θέσιν, ἀλλὰ εἶναι σταθερὰ μετὰ τοῦ χρόνου.

Εἰς κλειστά συστήματα εἰς τὰ ὅποια λαμβάνει χώραν ἡ χημικὴ ἀντίδρασις, ὡς π.χ. ἀντίδρασις ἐν διαλύματι εἰς κλειστόν δοχεῖον, ἔχομεν ὁμοιογενές σύστημα εἰς ὁμοιομόρφους καὶ σταθεράς P, T. Εἰς τὴν γλώσσαν τοῦ Onsager ἡ "ροή" εἶναι πρὸς τὴν κατεύθυνσιν τῆς χημικῆς ἰσορροπίας καὶ λαμβάνει χώραν εἰς συντεταγμένας συνθέσεως καὶ ὄχι χωρικὰς τοιαύτας.

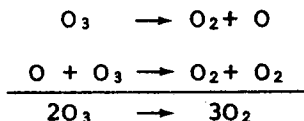
Συνεπῶς, εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν πολυπλόκων χημικῶν ἀντιδράσεων, ἡ στάσιμος κατάστασις χαρακτηρίζεται ἀπὸ τὴν σταθερότητα τῆς συγκεντρώσεως τῶν ἐνδιαμέσων προϊόντων. Τοῦτο ἐξετάζεται λεπτομερέστερον ἐν συνεχείᾳ.

4.3. Στάσιμος κατάστασις εἰς χημικὰς ἀντιδράσεις

Ἀντιδράσεις μετὰξὺ σταθερῶν μορίων λαμβάνουσαι χώραν εἰς ἐν στάδιον εἶναι μᾶλλον σπάνιαι. Τοῦτο εἶναι φυσικόν ἐφ' ὅσον ἡ ἀντίδρασις ἀπαιτεῖ ἀνακατατάξεις εἰς τοὺς δεσμούς τῶν μορίων. Τοῦτο σημαίνει ὅτι αἱ ἀντιδράσεις αὐτῶν δὲν εἶναι στοιχειώδεις ἀλλ' ἀπαιτοῦν τὴν ὕπαρξιν διαδοχικῶν ἐνδιαμέσων ἀντιδράσεων, τῶν ὁποίων τὰ ἀντιδρώντα καὶ προϊόντα εἶναι, εἰς πολλὰς περιπτώσεις, λίαν ἐνεργὰ ἐνδιάμεσα συστατικά, τὰ ὅποια καλοῦνται καὶ ἐνεργὰ κέντρα. Τὰ ἐνεργὰ κέντρα δύνανται νὰ εἶναι διαφόρων χημικῶν μορφῶν: ἐλεύθεραι ρίζαι, ἰόντα, ἄτομα, σύμπλοκα εἰς ὁμογενῆ διαλύματα, σύμπλοκα ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας, σύμπλοκα μετὰ τῶν ἐνζύμων κλπ.

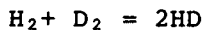
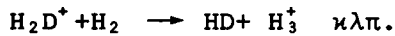
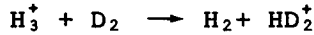
Ἐάν τὸ ἐνεργόν κέντρον ἀναπαράγεται (ὄχι κατ' ἀνάγκην τὸ ἴδιον) κατὰ τὰ διάφορα ἐνδιάμεσα στάδια τῆς ἀντιδράσεως, προκύπτει, ἐξ ἐνός ἐνεργοῦ κέντρου, ἕνας μέγας ἀριθμὸς μορίων τοῦ προϊόντος.

Εἶναι δυνατόν ὅμως τὸ ἐνεργόν κέντρον νὰ μὴ ἀναπαράγεται κατὰ τὰ ἐνδιάμεσα στάδια. Παράδειγμα ἐνεργοῦ κέντρου μὴ ἀναπαραγομένου δίδει ἡ ἀντίδρασις, εἰς ἀέριον φάσιν.



Είς τό παράδειγμα τό ενεργόν κέντρον είναι τό άτομον του δ-εργόνου.

Παράδειγμα ενεργού κέντρου τό όποιον αναπαράγεται (όχι τό ίδιον) δίδουν αι άντιδράσεις:



Τά ενεργά κέντρα είναι H_3^+ , HD_2^+ , H_2D^+ , D_3^+ .

Άντιδράσεις του τύπου αυτού, κατά τας όποιας τά ενεργά κέντρα δημιουργούνται έντός του συστήματος και έχουν περιορισμένη ύπαρξιν, καλούνται άλυσται άντιδράσεις. Δυνάμεθα νά μελετήσωμεν τας άντιδράσεις αυτές έκκινούντες έκ τής αύτης κεντρικής ιδέας.

Θεωρήσωμεν τήν γνωστήν ήδη διαδοχικήν αντίδρασιν πρώτης τάξεως



Διά $t=0$ ή άρχική συγκέντρωσις έστω $[A_0]$, και $[B_0]=[C_0]=0$.

Αι διαφορικαί έξισώσεις του συστήματος είναι:

$$\frac{dx}{dt} = -k_1x, \quad \frac{dy}{dt} = k_1x - k_2y, \quad \frac{dz}{dt} = k_2y \quad (4.32)$$

$$\deltaπου \quad x=[A]/[A_0], \quad y=[B]/[A_0], \quad z=[C]/[A_0]. \quad (4.33)$$

Βάσει των προηγουμένων έχομεν:

$$x = e^{-k_1t} \quad (4.34)$$

$$y = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1t} - e^{-k_2t}) \quad (4.35)$$

$$z = 1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2t} \quad (4.36)$$

Έκ τῆς ἔξισώσεως (4.32) εἶναι προφανές ὅτι:

$$\frac{dx}{dt} + \frac{dy}{dt} + \frac{dz}{dt} = 0 \quad (4.37)$$

$$\eta \quad x+y+z=1 \quad (4.38)$$

Ἄς ὑποθέσωμεν ἤδη ὅτι τὸ Β δέν εἶναι ἕν κανονικόν ἐν - διάμεσον προῖόν, ἀλλά ἕν λίαν ἐνεργόν κέντρον. Κινητικῶς τοῦτο σημαίνει ὅτι $k_2 \gg k_1$. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν αἱ ἔξι - σώσεις (4.34, 4.35, 4.36), καθίστανται:

$$x=e^{-k_1 t}, \quad y=\frac{k_1}{k_2} e^{-k_1 t}, \quad z=1-e^{-k_1 t} \quad (4.39)$$

Βάσει τῶν ἀνωτέρω καὶ τῶν ἤδη γνωστῶν ἰσχύει: διὰ $k_2 \gg k_1$, $t_m \rightarrow 0$ καὶ $y_m \rightarrow 0$.

Ἄρα ὁ ἀπαιτούμενος χρόνος ἵνα τὸ Β φθάσῃ τὴν μεγίστην, ἀλλ' ἐξαιρετικῶς μικράν συγκέντρωσιν, ($y_m \rightarrow 0$) εἶναι ἐξαιρετι - κῶς μικρός, $t_m \rightarrow 0$. Τὸ σημεῖον καμπῆς τοῦ C μετατίθεται εἰς τὴν ἀρχὴν τῶν ἀξόνων. Αἱ ἔξισώσεις (4.39) εἶναι λύσεις δύο διαφορικῶν ἔξισώσεων καὶ μιᾶς ἀλγεβρικῆς:

$$-\frac{dx}{dt}=k_1 x, \quad k_1 x - k_2 y = 0, \quad \frac{dz}{dt}=k_2 y \quad (4.40)$$

Ἄλλὰ, διὰ τὴν δεδομένην αὐτὴν περίπτωσιν, ἡ ἀλγεβρική ἐξί - σωσις σημαίνει,

$$\frac{dy}{dt}=0 \quad (4.41)$$

Ἡ σχέσηις αὐτὴ εἶναι ἡ ἀναλυτικὴ ἐκφρασις τῆς προσεγγιστι - κῆς μεθόδου τῆς στασίμου καταστάσεως.

Ἡ προσεγγιστικὴ σχέσηις τῆς στασίμου καταστάσεως δύνα - ται νά θεωρηθῇ ὡς μία λίαν χρήσιμος μέθοδος ἀντιμετωπίσεως πολλῶν προβλημάτων ἀντιδράσεων τῆς χημικῆς κινητικῆς. Ἐφ' ὅ - σον τὸ ἐνεργόν κέντρον συνεχῶς δημιουργεῖται καὶ καταναλί - σκεται, ἀναμένεται ὅτι μετὰ χρόνον μικρόν, ἐν σχέσει πρὸς τὸν ὀλικόν χρόνον τῆς ἀντιδράσεως, θά ἀποκατασταθῇ στάσιμος κατάστασις, κατὰ τὴν ὁποίαν ἡ συγκέντρωσις τοῦ ἐνεργοῦ κέν - τρου εἶναι περίπου σταθερά, καὶ εἰς τὴν σχέσιν

$$\frac{dy}{dt} = k_1x - k_2y \Rightarrow k_2y = k_1x - \frac{dy}{dt} \quad (4.42)$$

δύναται νά τεθῆ dy/dt ἴσον πρὸς μηδέν.

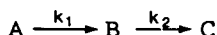
Ἐφ' ὅσον $dy/dt=0$ προκύπτει ὅτι:

$$\frac{dx}{dt} = - \frac{dz}{dt} \quad (4.43)$$

Ἡ προσεγγιστικὴ σχέσις τῆς στασίμου καταστάσεως ἰσχύει μετὰ χρόνον $t \gg 1/k_2$, ὅτε ἔχομεν:

$$e^{-k_1t} \gg e^{-k_2t} \quad (4.44)$$

καὶ ὁ ὁποῖος ἀπαιτεῖται διὰ τὴν ἀποκατάστασιν τῆς συγκεντρώσεως B^* τῆς στασίμου καταστάσεως. Τοῦτο καθίσταται σαφές διὰ τῶν ἀκολούθων σχέσεων: Ἐστω πάλιν ἡ ἀντίδρασις



Ἄς ὑποθέσωμεν ὅτι ἡ συγκέντρωσις τοῦ B διαφέρει τῆς συγκεντρώσεως B^* εἰς τὴν στάσιμον κατάστασιν κατὰ τὸ ποσοστὸν ϵ . Ἦτοι:

$$[B] = [B^*] (1 + \epsilon) \quad (4.45)$$

Τὸ ϵ δηλαδὴ παριστᾷ τὸ ποσοστὸν τῆς ἀποκλίσεως τῆς συγκεντρώσεως τοῦ ἐνεργοῦ κέντρου ἐκ τῆς τιμῆς αὐτοῦ εἰς τὴν στάσιμον κατάστασιν.

Ἐχομεν
$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \quad (4.46)$$

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (4.45) προκύπτει

$$\frac{d[B]}{dt} = [B^*] \frac{d\epsilon}{dt} + \frac{d[B^*]}{dt} (1 + \epsilon) \quad (4.47)$$

Εἰς τὴν στάσιμον κατάστασιν ἔχομεν:

$$[B^*] = \frac{k_1}{k_2} [A] \quad (4.48)$$

Ἄρα:

$$\frac{d[B^*]}{dt} = \frac{k_1}{k_2} \frac{d[A]}{dt} \quad (4.49)$$

Άλλά

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \quad (4.50)$$

Επομένως:

$$\frac{d[B^*]}{dt} = -\frac{k_1^2}{k_2} [A] \quad (4.51)$$

Εξισώνοντας τό δεξιόν μέρος τών εξισώσεων (4.46) καί (4.47) καί αντικαθιστώντες τάς τιμάς τών B^* καί dB^*/dt λαμβάνομεν:

$$\begin{aligned} [B^*] \frac{d\varepsilon}{dt} + \varepsilon \frac{d[B^*]}{dt} + \frac{d[B^*]}{dt} &= k_1[A] - k_2[B] = k_2[B^*] - k_2[B] = \\ &= -k_2[B^*]\varepsilon \end{aligned} \quad (4.52)$$

Διαιροῦντες διά B^* καί τροποποιούντες τήν εξίσωσιν θά ἔχω -
μεν:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} + \varepsilon \left(\frac{1}{[B^*]} \frac{d[B^*]}{dt} + k_2 \right) + \frac{1}{[B^*]} \frac{d[B^*]}{dt} = 0 \quad (4.53)$$

εἶτε

$$\frac{d\varepsilon}{dt} + (k_2 - k_1)\varepsilon - k_1 = 0 \quad (4.54)$$

Ἡ σχέσηις αὐτή γράφεται:

$$d\varepsilon + (k_2 - k_1)\varepsilon dt = k_1 dt \quad (4.55)$$

Διά πολλαπλασιασμοῦ ἐπί $e^{(k_2 - k_1)t}$ λαμβάνομεν:

$$d(\varepsilon e^{(k_2 - k_1)t}) = k_1 e^{(k_2 - k_1)t} dt = \frac{k_1}{k_2 - k_1} d(e^{(k_2 - k_1)t}) \quad (4.56)$$

θέτοντες $K = k_1/k_2$ καί $\tau = k_2 t$ θά ἔχωμεν:

$$d(\varepsilon e^{(1-K)\tau}) = \frac{K}{1-K} d(e^{(1-K)\tau}) \quad (4.57)$$

Ἡ ὁλοκλήρωσις, ὑπό ἀρχικᾶς συνθήκας $\varepsilon = -1$ διά $t = 0$ δίδει:

$$\varepsilon = -\frac{1}{K-1} (K - e^{(K-1)\tau}) \quad (4.58)$$

Ἐφ' ὅσον τό B ἐθεωρήθη ὡς ἐνεργόν κέντρον πρέπει $K = k_1/k_2 \ll 1$.

Ἐπὶ τᾶς συνθήκας αὐτάς, δι' ἐπαρκῶς μεγάλο χρονικόν διάστημα, λαμβάνομεν:

$$\varepsilon = \frac{K}{1-K} \quad (4.59)$$

εἴτε

 $\varepsilon \approx K$

(4.60)

Ἐπομένως ἡ προσέγγις εἶναι ἱκανοποιητική, ἐάν ὁ λόγος τῶν σταθερῶν ταχυτήτων εἶναι μικρός, ὅτε καί τό ε , τό ὀποῖον ἀποτελεῖ μέτρον τοῦ σφάλματος εἰς τήν χρησιμοποιηθεῖσαν προσεγγιστικὴν μέθοδον τῆς στασίμου καταστάσεως, ἰσοῦται πρὸς τόν λόγον k_1/k_2 .

Διά $\tau=1$, $t=1/k_2$. Ὁ χρόνος αὐτός t εἶναι ὁ χρόνος ἀποκαταστάσεως καί ἰσοῦται πρὸς τήν μέσην διάρκειαν ζωῆς τοῦ ἐνεργοῦ κέντρου. Ἡ γενική σχέσις (4.41) διὰ τήν στάσιμον κατάστασιν ἰσχύει, εἰς τὰς ἀλυστώτας ἀντιδράσεις, δι' ἕκαστον ἐνεργόν κέντρον.

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 5

5.1. Άλυσωταί αντίδρασεις

Μία άλυσωτή αντίδρασις συνίσταται εκ σειράς διαδοχικών αντιδράσεων, εις τάς οποίας σχηματίζονται ένδιάμεσα ένεργά κέντρα (είδη) τά όποια δύνανται νά είναι διαφόρων χημικών μορφών ώς π.χ. ένεργόν άτομον, έλευθέρα ρίζα κλπ. ιδίοντα, δι' αντίδρασεως μετά τών μορίων, τά προϊόντα καί έτερον ένεργόν κέντρον. Κατ' αυτόν τόν τρόπον διατηρεΐται τό ένεργόν κέντρον τό όποϊον δύναται νά προκαλέση μίαν άλυσον αντίδρασεων. Διά τουτο τά ένεργά κέντρα χαρακτηρίζονται ώς φορείς άλύσεως. Ή άλυσωτή αντίδρασις συνήθως διακόπτεται όταν έν ένεργόν κέντρον συγκρούεται μεθ' ένόσ άλλου ατόμου ή ρίζης πρός σχηματισμόν ούδετέρου μορίου.

Είς τάς άλυσωτάς αντίδρασεις έχομεν τρεΐς βασικάς διεργασίας:

α) Έναυσις αντίδρασεως. Σχηματίζονται ένεργά κέντρα (ρίζαι, άτομα, ίόντα κλπ.) διά χημικής αντίδρασεως, θερμικής διασπάσεως ή άπορροφήσεως άκτινοβολίας.

β) Πρόδος αντίδρασεως. Τά αντιδρώντα μόρια μετατρέπονται εις προϊόντα χωρίς μεταβολήν εις τόν αριθμόν τών ένεργών κέντρων. Άπλως έχομεν μεταβολήν εις τό είδος τούτων.

γ) Περάτωσις αντίδρασεως. Τά ένεργά κέντρα συνενοϋνται πρός σχηματισμόν κανονικών μορίων. Έκ πρώτης όψεως αναμένεται ότι τό στάδιον τουτο λαμβάνει χώραν εύκόλως, λόγω τής τάσεως

αυτῶν πρὸς σχηματισμὸν κανονικῶν μορίων. Τοῦτο ὁμως δέν συμβαίνει, καθ' ὅσον ἡ ἀντίδρασις αὐτῶν εἶναι λίαν ἐξώθερος καὶ ὡς ἐκ τούτου ἀπαιτεῖται ἡ παρουσία τρίτου σώματος διὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τῆς ἐνεργείας αὐτῆς.

Αἱ ἄλυσωταὶ ἀντιδράσεις διακρίνονται εἰς στασίμους καὶ διακλαδιζομένας, ἀναλόγως ἐάν δημιουργοῦνται ἕνας ἢ περισσότεροι φορεῖς ἀλύσεως δι' ἕκαστον ἀντιδρῶντα φορέα. Ἐάν δηλαδή ὁ φορεὺς προκαλῆ τὴν δημιουργίαν περισσοτέρων τοῦ ἐνόςφορέων, τότε ὁ ἀριθμὸς τούτων αὐξάνει κατὰ γεωμετρικὴν πρόοδον.

Θεωρήσωμεν τὴν ἀντίδρασιν



ἡ ὁποία εὐρέθη ὅτι ἀκολουθεῖ κινητικῶς τὴν ἐξῆς ἐξίσωσιν:

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1+k' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}} \quad (5.2)$$

ὅπου k καὶ k' = σταθεραί. Ἡ τελευταία, ἔχουσα τιμὴν 0,116 εἰς 25°C καὶ 0,122 εἰς 300°C, δύναται νὰ θεωρηθῆ ὡς ἀνεξάρτητος τῆς θερμοκρασίας. Ἡ σχέσηις δεικνύει ὅτι ἡ ταχύτης παρεμποδίζεται ἐκ τοῦ προϊόντος HBr. Ὁ προταθεὶς μηχανισμὸς εἶναι:

- 1) $\text{Br}_2 \xrightarrow{k_1} 2\text{Br}$ (ἔναρξις ἀλυσωτῆς ἀντιδράσεως)
- 2) $\text{Br} + \text{H}_2 \xrightarrow{k_2} \text{HBr} + \text{H}$
- 3) $\text{H} + \text{Br}_2 \xrightarrow{k_3} \text{HBr} + \text{Br}$ } (πρόοδος ἀλυσωτῆς ἀντιδράσεως)
- 4) $\text{H} + \text{HBr} \xrightarrow{k_4} \text{H}_2 + \text{Br}$ (παρεμποδιστικὴ ἀλυσωτὴ ἀντίδρασις)
- 5) $2\text{Br} \xrightarrow{k_5} \text{Br}_2$ (περάτωσις ἀλυσωτῆς ἀντιδράσεως)

Ἡ ἀντίδρασις ἀρχεται διὰ τῶν ἀτόμων βρωμίου, λόγῳ θερμικῆς διασπάσεως $\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{Br}$. Τὰ ἄτομα τοῦ βρωμίου καὶ τοῦ ὑδρογόνου καταναλίσκονται καὶ ἀναγεννῶνται, ὑπὸ σύγχρονον σχηματισμὸν τοῦ προϊόντος, κατὰ κυκλικὸν τρόπον, διὰ τῶν σταδίων 2 καὶ 3 καὶ ὡς ἐκ τούτου εἶναι φορεῖς ἀλύσεως. Εἰς τὰ στάδια αὐτά, ἐφαρμόζομεν τὴν ἀρχὴν τῆς στασίμου καταστάσεως, καθ' ὅσον

ή συγκέντρωσις τῶν ἐνεργῶν κέντρων παραμένει σταθερά. Τό στάδιον (4) ἀποτελεῖ χαρακτηριστικόν παράδειγμα παρεμποδίσεως λόγω ἀναστολῆς τῆς δημιουργίας τοῦ προϊόντος τῆς ἀλυσωτῆς ἀντιδράσεως. Εἰς τό στάδιον (5) ἀπομακρύνονται τά ἐνεργά ἐνδι-
άμεσα εἶδη.

Ἡ συνθήκη τῆς στασίμου καταστάσεως διά τήν συγκέντρω-
σιν τῶν ἀτόμων βρωμίου καί ὑδρογόνου εἶναι:

$$\alpha) \quad \frac{d[\text{Br}]}{dt} = k_1 [\text{Br}_2] - k_2 [\text{Br}] [\text{H}_2] + k_3 [\text{Br}_2] [\text{H}] + k_4 [\text{H}] [\text{HBr}] - k_5 [\text{Br}]^2 = 0 \quad (5.3)$$

$$\beta) \quad \frac{d[\text{H}]}{dt} = k_2 [\text{Br}] [\text{H}_2] - k_3 [\text{Br}_2] [\text{H}] - k_4 [\text{H}] [\text{HBr}] = 0 \quad (5.4)$$

Ἐκ τῆς (β) ἔχομεν:

$$\gamma) \quad [\text{H}] = \frac{k_2 [\text{Br}] [\text{H}_2]}{k_3 [\text{Br}_2] + k_4 [\text{HBr}]} \quad (5.5)$$

Διά προσθέσεως τῶν (α) καί (β) λαμβάνομεν:

$$0 = k_1 [\text{Br}_2] - k_5 [\text{Br}]^2 \quad (5.6)$$

εἴτε

$$\delta) \quad [\text{Br}] = \left[\frac{k_1 [\text{Br}_2]}{k_5} \right]^{1/2} \quad (5.7)$$

ή ὁποία εἶναι ἀπλῶς ἡ ἔκφρασις τῆς ἰσορροπίας διασπάσεως τῶν
μορίων τοῦ βρωμίου.

Θέτοντες τήν τιμήν $[\text{Br}]$ ἐκ τῆς ἐξισώσεως (δ) εἰς τήν (γ) λαμ-
βάνομεν τήν $[\text{H}]$ συναρτήσῃ τῶν συγκεντρώσεων τῶν σταθερῶν μο-
ρίων H_2 , Br_2 καί HBr :

$$\epsilon) \quad [\text{H}] = \frac{k_2 (k_1/k_5)^{1/2} [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2}}{k_3 [\text{Br}_2] + k_4 [\text{HBr}]} \quad (5.8)$$

$$\text{Ἐπειδή} \quad \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_2 [\text{Br}] [\text{H}_2] + k_3 [\text{H}] [\text{Br}_2] - k_4 [\text{H}] [\text{HBr}] \quad (5.9)$$

καθ' ὅσον τό HBr δημιουργεῖται κατά τά στάδια (2) καί (3) καί
καταναλίσκεται κατά τό στάδιον (4), ἔπεται ὅτι, βάσει τῶν
(ε) καί (δ), θά ἔχωμεν:

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{2(k_1/k_5)^{1/2} k_2 [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2}}{[\text{Br}_2] + \frac{k_4}{k_3} [\text{HBr}]} \quad (5.10)$$

Ἡ προηγουμένη ἐξίσωσις δύναται νά γραφῆ:

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{2(k_1/k_5)^{1/2} k_2 [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + \frac{k_4}{k_3} \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}} \quad (5.11)$$

ἡ ὁποία εἶναι παρομοία τῆς εὐρεθείσης πειραματικῶς ἐξισώσεως

$$(5.2) \quad \mu\acute{\epsilon} \quad k = 2k_2 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} \quad \text{καί} \quad k' = \frac{k_4}{k_3} \approx 0,1$$

Διὰ $t=0$, $[\text{HBr}]=0$

ἄρα:

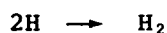
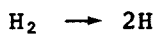
$$\left[\frac{d[\text{HBr}]}{dt} \right]_{t=0} = 2 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} k_2 [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2} \quad (5.12)$$

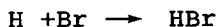
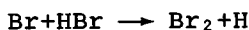
ἡ ὁποία εἶναι 3/2 τάξεως. Ὁ παράγων $[\text{Br}_2]^{1/2}$ προκύπτει προφανῶς ἐκ τῆς ἰσορροπίας μεταξύ ἀτόμων καί μορίων τοῦ βρωμίου, ἐνῶ ἡ ὑπαρξις εἰς τόν παρανομαστήν τῆς συγκεντρώσεως τοῦ HBr ὑποδηλοῖ παρεμποδιστικὴν δρᾶσιν τούτου.

Ἡ συγκέντρωσις ἰσορροπίας τῶν ἀτόμων τοῦ βρωμίου εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς παρουσίας ἢ μὴ ὑδρογόνου, καθ' ὅσον εἰς τὴν ἐξίσωσιν (δ) ὁ λόγος k_1/k_5 εἶναι ἀπλῶς ἡ σταθερὰ ἰσορροπίας διὰ τὴν διάσπασιν $\text{Br}_2 \rightleftharpoons 2\text{Br}$.

Ἐπειδὴ εἰς τὴν ἀντίδρασιν σχηματισμοῦ τοῦ HBr ἔχομεν ἰσορροπίαν μεταξύ ἀτόμων καί μορίων τοῦ βρωμίου, ἡ συγκέντρωσις τῶν ἀτόμων τοῦ βρωμίου (ἄρα καί ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως) δέν ἐπηρεάζεται ἀπὸ τὴν ἐπίδρασιν οἰουδήποτε καταλύτου, ὁ ὁποῖος αὐξάνει τὴν ταχύτητα παραγωγῆς τῶν ἀτόμων τοῦ βρωμίου, καθ' ὅσον ὁ καταλύτης δέν δύναται νά μεταβάλλῃ τὴν θέσιν ἰσορροπίας.

Ἐν σημείον πρέπει νά ἐξετασθῇ ἐνταῦθα. Διὰ τὴν ὠρισμέναι ἄλλαι πιθαναί ἀντιδράσεις δέν λαμβάνονται ὑπ' ὄψιν, ὡς ἐπὶ παραδείγματι αἱ κάτωθι:





Ἐάν ἡ συνεισφορά των ἦτο σημαντική, ἡ ἔκφρασις τῆς ταχύτητος ἀντιδράσεως (5.11) πιθανῶς θά ἦτο διάφορος. Ἀλλά ἡ συνεισφορά τῶν ὡς ἄνω ἀντιδράσεων εἶναι ἀμελητέα εἰς τόν μηχανισμόν τῆς ἀντιδράσεως, ὡς δεικνύεται ἐκ τῶν κατωτέρω ἐκτιθεμένων.

Ἡ διάσπασις τοῦ H_2 καί HBr εἶναι ἀμελητέα, ἐν συγκρίσει πρὸς τὴν διάσπασιν τοῦ Br_2 , καθ' ὅσον ἡ ἐνέργεια διασπάσεως τοῦ δεσμοῦ $\text{H}-\text{H}$ εἶναι 103 kcal/mole, ἡ δέ ἀντίστοιχος τοῦ δεσμοῦ $\text{Br}-\text{Br}$ εἶναι 46 kcal/mole, καί ἡ διάσπασις τοῦ δεσμοῦ $\text{H}-\text{Br}$ 87 kcal/mole.

Ἐκ τῆς σχέσεως (γ) ἔχομεν:

$$\frac{[\text{H}]}{[\text{Br}]} = \frac{k_2 [\text{H}_2]}{k_3 [\text{Br}_2] + k_4 [\text{HBr}]} \quad (5.13)$$

Ἡ ἀντίδρασις (4) ἐλαττώνει τὴν συγκέντρωσιν τῶν ἀτόμων ὑδρογόνου περαιτέρω. Εἰς τὰ πρῶτα στάδια τῆς ἀντιδράσεως, ὅτε ἡ συγκέντρωσις HBr εἶναι μικρά καί αἱ ἀρχικαὶ συγκεντρώσεις τῶν H_2 καί Br_2 περίπου ἴσαι, θά ἔχωμεν:

$$\frac{[\text{H}]}{[\text{Br}]} = \frac{k_2 [\text{H}_2]}{k_3 [\text{Br}_2]} \approx \frac{k_2}{k_3} \quad (5.14)$$

Ἡ ἀντίδρασις (2) εἶναι ἐνδόθερμος μέ $\Delta H^\circ = 16$ kcal/mole.

Ἡ ἀντίδρασις (3) εἶναι ἐξώθερμος μέ $\Delta H^\circ = -41$ kcal/mole.

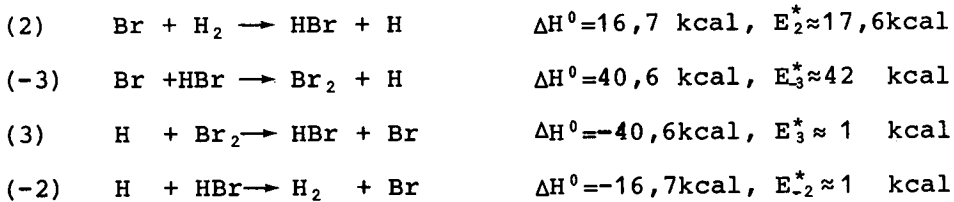
Ἡ ἐπανασύνδεσις H μετὰ Br ὡς καί H μετὰ H , ὡς ἀνταγωνιστική ἀντίδρασις τῆς ἐπανασυνδέσεως τοῦ Br , καθορίζεται ἀπὸ τὴν σχετικὴν συγκέντρωσιν τῶν ἀτόμων, δοθέντος ὅτι ἡ ἐνέργεια ἐνεργοποιήσεως τούτων εἶναι μηδενική.

Ἡ ἀντίδρασις Br καί HBr , ἦτοι ἡ ἀντίστροφος τῆς (3), εἶναι ἀμελητέα ἔναντι τῆς ἀντιδράσεως (2), $\text{Br} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H}$, καθ' ὅσον, μολονότι αὐτὴ ἀπαιτεῖ ἐνέργειαν ἐνεργοποιήσεως $E_a = 17$ kcal/mole, ἡ ἀντίδρασις $\text{Br} + \text{HBr} \xrightarrow{k_{-3}} \text{Br}_2 + \text{H}$ ἀπαιτεῖ 42 kcal/mole.

Ἡ ἐνέργεια ἐνεργοποίησεως τοῦ σταδίου (3) εἶναι $E_a \approx 1$ kcal/mole. Ἐπομένως αἱ σχετικαὶ σταθεραὶ ταχύτητος τῶν σταδίων (2) καὶ (3) ἔχουν λόγον

$$e^{-\frac{17000-1000}{RT}}, \quad k_2/k_3 \approx e^{-\frac{16000}{RT}} \approx 10^{-6}$$

καὶ συνεπῶς $[Br] \gg [H]$. Ἄρα ἡ πιθανότης ἐπανασυνδέσεως $H+Br$, εἶναι περίπου ἴση πρὸς 10^{-6} τῆς πιθανότητος ἐπανασυνδέσεως $Br+Br$. Δηλαδή ἡ περάτωσις τῆς ἀντιδράσεως περιλαμβάνει πρακτικῶς μόνον ἄτομα Br . ἦτοι εἰς τὰς ἀνωτέρω ἀντιδράσεις ἔχουμεν:



Αἱ δύο ἀντιδράσεις τῶν ἀτόμων τοῦ ὑδρογόνου εἶναι ἐξώθερμοι καὶ συνεπῶς ἡ ἐνέργεια ἐνεργοποίησεως εἶναι πολὺ μικρὰ (ἢ μηδενικὴ).

Αἱ ἀντιδράσεις τῶν ἀτόμων Br εἶναι ἐνδόθερμοι. Ἡ ταχύτης τῆς δευτέρας ἀντιδράσεως εἶναι μικροτέρα τῆς ταχύτητος τῆς πρώτης ἀντιδράσεως κατὰ παράγοντα

$$\exp(-40600/2T) / \exp(-16700/2T) \approx \exp(-24000/2T) \quad (5.15)$$

Εἰς τὴν περιοχὴν τῶν θερμοκρασιῶν $220^\circ - 300^\circ C$ ὁ παράγων αὐτός εἶναι πολὺ μικρὸς ($2 \cdot 10^{-11} - 6 \cdot 10^{-11}$) καὶ ἐπομένως, ὡς ἤδη ἐλέγχθη, ἡ δευτέρα ἀντίδρασις (-3) δύναται νὰ παραμεληθῇ ἔναντι τῆς ἀντιδράσεως (2). Αἱ ἀντιδράσεις ἐπανασυνδέσεως τῶν ἀτόμων εἶναι ἐξώθερμοι καὶ λαμβάνουν χώραν διὰ συγκρούσεων μετὰ τρίτου σώματος (ὡς μορίων Br_2 ἢ ἀδρανοῦς ἀερίου) ἢ διὰ διαχύσεως πρὸς τὰ τοιχώματα τοῦ δοχείου καὶ ἐπανασυνδέσεως ἐπὶ τῶν τοιχωμάτων αὐτοῦ.

Ἐάν λάβωμεν ὑπ' ὄψιν τὰς σχετικὰς ταχύτητας τῶν σταδίων (4) καὶ (3) εὐρίσκομεν:

$$\frac{(\text{ταχύτης})^4}{(\text{ταχύτης})^3} = \frac{k_4 [H] [HBr]}{k_3 [H] [Br_2]} = \frac{k_4 [HBr]}{k_3 [Br_2]} \quad (5.16)$$

Ἡ σχέσηις αὐτή ὑπεισέρχεται εἰς τόν δεύτερον ὅρον τοῦ παρονομαστοῦ τῆς ἐξισώσεως (5.11). Ἐάν εἰς τό σύστημα προστεθῇ ἀρχικῶς ἐπαρκές HBr ὥστε $k_4[\text{HBr}]/k_3[\text{Br}_2] \gg 1$ τότε ἡ ἀρχική ταχύτης εἶναι ἀνάλογος τοῦ λόγου $[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{3/2}/[\text{HBr}]$ καί ἄρα διπλασιαζομένης τῆς ἀρχικῆς συγκεντρώσεως τοῦ HBr ἐλαττοῦται ἡ ἀρχική ταχύτης εἰς τό ἡμισυ.

Ἐφ' ὅσον ἡ σταθερά ἰσορροπίας k_1/k_5 διὰ τήν διάσπασιν τοῦ βρωμίου εἰς ἄτομα, εὐρίσκεται ἐκ φασματοσκοπικῶν δεδομένων, εἶναι δυνατόν νά ὑπολογισθῇ ἡ k_2 ἐκ τῆς εὐρεθείσης πειραματικῶς τιμῆς k τῆς σχέσεως $k=2k_2(k_1/k_5)^{1/2}$.

Ἡ τιμή τῆς k_2 παρέχεται ὑπό τῆς σχέσεως

$$\log k_2 = 12308 + 0,5 \log T - \frac{17600}{2,303 RT} \quad (5.17)$$

ἡ ὁποία δίδει ἐνέργειαν ἐνεργοποιήσεως $17,6 \approx 17$ kcal/mole.

Αἱ ἀντιδράσεις (3) καί (4) ἔχουν τήν αὐτήν ἐνέργειαν ἐνεργοποιήσεως, (≈ 1 kcal/mole) ἀλλ' ἡ (3) ὀδεύει 10 φορές ταχύτερον τῆς (4), καθ' ὅσον $k' = k_4/k_3 \approx 0,1$. Ἡ διαφορά αὐτή εἰς τάς ταχύτητας πρέπει νά ἀποδοθῇ εἰς τόν παράγοντα συχνότητος, ὁ ὁποῖος, διὰ τήν (4) εἶναι τό $1/10$ τοῦ ἀντιστοίχου τῆς (3). Ἐφ' ὅσον $[\text{HBr}] = 0$ εἰς $t=0$ ἔπεται ὅτι ἡ ἀρχική ταχύτης σχηματισμοῦ τοῦ HBr δίδεται ὑπό τῆς σχέσεως (5.12).

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = 2k_2 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} [\text{H}_2]_0 [\text{Br}_2]_0^{1/2}$$

Θέτοντες εἰς διάγραμμα $[\text{HBr}] = f(t)$ λαμβάνομεν τήν ὀριακὴν τιμὴν τῆς κλίσεως $[d[\text{HBr}]/dt]_0$ εἰς $t=0$. Ἐπαναλαμβάνοντες τήν αὐτὴν ἐργασίαν διὰ διαφόρους τιμὰς ἀρχικῆς συγκεντρώσεως $[\text{H}_2]_0$ καί $[\text{Br}_2]_0$ εὐρίσκομεν τήν σταθεράν $k=2k_2(k_1/k_5)^{1/2}$.

Οἱ Bodenstein καί Lütkemeyer εἶδον ὅτι ἡ φωτοχημικὴ ἀντίδρασις μεταξὺ H_2 καί Br_2 , πρὸς σχηματισμὸν HBr, λαμβάνει χώραν διὰ τοῦ αὐτοῦ μηχανισμοῦ, μέ τήν διαφορὰν ὅτι εἰς τό στάδιον (1) ἔχομεν



Τὰ στάδια (2)-(5) εἶναι ὅμοια, καί αἱ συνθῆκαι διὰ τήν στάσιμον κατάστασιν τῶν ἀτόμων H καί Br παρέχονται ὑπό τῶν σχέσεων:

$$\frac{d[H]}{dt} = k_2 [H_2] [Br] - k_3 [H] [Br_2] - k_4 [HBr] [H] = 0 \quad (5.4)$$

$$\frac{d[Br]}{dt} = 2I - k_2 [H_2] [Br] + k_3 [H] [Br_2] + k_4 [HBr] [H] - k_5 [Br]^2 = 0 \quad (5.19)$$

όπου I ἡ ένταση τῆς ἀκτινοβολίας.

Διὰ προσθέσεως τῶν δύο τούτων ἐξισώσεων ἔχομεν:

$$k_5 [Br]^2 = 2I \quad (5.20)$$

καί ἄρα:

$$[Br] = \left(\frac{2I}{k_5} \right)^{1/2} \quad (5.21)$$

Εὐρίσκοντες, κατὰ τὰ προηγούμενα, τὴν σχέσιν

$$[H] = \frac{k_2 (2I/k_5)^{1/2} [H_2]}{k_3 [Br_2] + k_4 [HBr]} \quad (5.22)$$

λαμβάνομεν:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k_2 (2I/k_5)^{1/2} [H_2]}{1 + [k_4 [HBr]/k_3 [Br_2]]} \quad (5.23)$$

ἡ ὁποία εἶναι ὁμοία τῆς ἀντιστοίχου σχέσεως, τῆς εὐρεθεί - σης προηγουμένης διὰ τὴν θερμικὴν ἀντίδρασιν, μέ τὴν δια - φοράν ὅτι ὁ παράγων $(k_1 [Br_2])^{1/2}$ ἀντεκατεστάθη ὑπὸ τοῦ παρά - γοντος $(2I)^{1/2}$.

Οἱ Bodenstein καὶ Lütke Meyer εὗρον ὅτι ἡ ταχύτης τῆς φωτοχημικῆς ἀντιδράσεως ἦτο 300 φορές μεγαλύτερα τῆς ἀντι - στοίχου θερμικῆς ἀντιδράσεως εἰς τὴν αὐτὴν θερμοκρασίαν, τὸ ὁποῖον σημαίνει ὅτι εἰς τὴν φωτοχημικὴν ἀντίδρασιν ἡ συγκέν - τρωσις τοῦ Br, εἰς τὴν στάσιμον κατάστασιν, ἦτο 300 φορές με - γαλύτερα. Ἡ ἐξάρτησις τῆς ταχύτητος ἀντιδράσεως ἐκ τῆς τε - τραγωνικῆς ρίζης τῆς έντάσεως τῆς ἀκτινοβολίας ἔχει ὡς ἀπο - τέλεσμα ἡ φωτοχημικὴ ἀπόδοσις νά εἶναι ἀντιστρόφως ἀνάλο - γος τῆς τετραγωνικῆς ρίζης τῆς έντάσεως τῆς ἀκτινοβολίας:

$$\varphi = \frac{d[HBr]/dt}{I} = \frac{2k_2 (2/k_5)^{1/2} [H_2]}{I^{1/2} [1 + (k_4 [HBr]/k_3 [Br_2])]} \quad (5.24)$$

Δι' αὐξήσεως τῆς έντάσεως τῆς ἀκτινοβολίας, μεγαλύτερα ἀνα -

λογία τῶν σχηματιζομένων ἀτόμων Br μετατρέπεται εἰς Br₂ ἀντί νά ὑπείσέλθῃ εἰς τήν ἀλυσωτήν ἀντίδρασιν. Ἐπομένως ἡ ἀπόδοσις καθίσταται μικροτέρα.

Οἱ Jost καί Jung μελετήσαντες τήν φωτοχημικήν ἀντίδρασιν εἰς εὐρεῖαν περιοχὴν πιέσεων εὔρον σχέσιν

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{2k_2 (k_1''/k_5'')^{1/2} [\text{H}_2] I^{1/2}}{p^{1/2} \left[1 + \frac{k_4 [\text{HBr}]}{k_3 [\text{Br}_2]} \right]} \quad (5.25)$$

ὅπου p ἡ ὀλική πίεσις. Ἡ ἐξάρτησις αὐτῆ τῆς πιέσεως ἐπιβεβαιοῖ τόν τριμοριακόν χαρακτήρα τῆς διεργασίας ἐπανασυνδέσεως.

5.2. Μονομοριακαὶ ἀντιδράσεις

Κατά τήν κινητικὴν μελέτην ἐνός ἀριθμοῦ ἀντιδράσεων θερμικῆς διασπάσεως, τῆς μορφῆς $A \rightarrow$ προϊόντα, εὐρέθη ὅτι αὐταὶ ἀκολουθοῦν κινητικὴν πρώτης τάξεως καὶ ἐθεωρήθησαν ὡς στοιχειώδεις, ἤτοι ὡς μονομοριακαὶ ἀντιδράσεις. Ὅμοίως ὡς μονομοριακαὶ ἀντιδράσεις ἐθεωρήθησαν καὶ αἱ ἀντιδράσεις ἰσομερείας ὠρισμένων ὀργανικῶν ἐνώσεων.

Ἡ ὑπαρξις τοιούτων ἀντιδράσεων εἰς ἀέριον φάσιν, ὅτε, διὰ νά εἶναι μονομοριακαὶ κατὰ τήν γενικωτέραν ἔννοιαν, τό ἐνεργόν σύμπλοκον σχηματίζεται ἐξ ἐνός μόνου ἀντιδρῶντος μορίου, ἀπετέλεσεν ἓν σοβαρόν πρόβλημα. Τό γεγονός, ἐξ ἄλλου, ὅτι πολλαί τοιαῦται ἀντιδράσεις θερμικῆς διασπάσεως, ὡς διεπιστώθη πειραματικῶς, ἀκολουθοῦν κινητικὴν δευτέρας τάξεως ὁδηγεῖ εἰς τό συμπέρασμα ὅτι δέν εἶναι στοιχειώδεις.

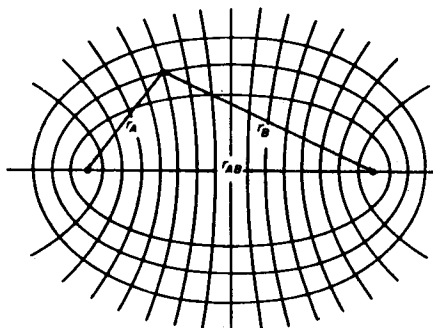
Ἐφ' ὅσον ἡ σύγκρουσις ἀπαιτεῖ τήν συμμετοχὴν δύο, τοῦλάχιστον, μορίων, θά ἡδύνατό τις νά ὑποθέσῃ ὅτι ἡ μονομοριακὴ ἀντίδρασις δέν λαμβάνει χώραν διὰ συγκρούσεων, ἀλλ' ὡς αὐθόρμητος, ἴσως, διάσπασις ἢ μετασχηματισμός τοῦ ἀντιδρῶντος μορίου.

Διὰ νά λάβῃ χώραν μία τοιαύτη ἀντίδρασις σημαίνει ὅτι ἡ ἐνέργεια τοῦ μορίου εἶναι μεγάλη, καὶ κατὰ τινα τρόπον ἐντοπίζεται ὡς δονητικὴ ἐνέργεια, εἰς δεδομένον δεσμόν, καὶ ὡς ἐκ

τούτου τό μόριον διασπᾶται. Τά θερμικῶς διασπώμενα μόρια, ὡς καί τά ὑφιστάμενα ἰσομέρειαν τοιαῦτα, εἶναι σταθερά εἰς χαμηλᾶς θερμοκρασίας, καί ἀντιδροῦν κατόπιν θερμάνσεως, ἢ ὁποῖα αὐξάνει τήν ἐνέργειαν τῶν μορίων τούτων. Τό πρόβλημα ἤδη εἶναι κατά ποῖον τρόπον τό μόριον ἀποκτᾶ τήν ἐνέργειαν αὐτήν. Ὡς ἐκ τούτου παρίσταται ἀνάγκη ὅπως ἀναφερθῶμεν, γενικῶς, εἰς τήν σταθερότητα τοῦ μορίου.

Ἐν σταθερόν μόριον συνίσταται ἐξ ἠλεκτρονίων, κινουμένων ταχύτατα περί τούς πυρήνας, ἐνῶ αὐτοί ἐκτελοῦν δονητικές κινήσεις περί τήν θέσιν ἰσορροπίας. Δοθέντος ὅτι ἡ τοιαύτη δονητική κίνηση τῶν πυρήνων εἶναι λίαν βραδεῖα, ἐν συγκρίσει πρός τήν κίνησιν τῶν ἠλεκτρονίων, εἶναι δυνατόν νά ὑπολογίσωμεν τάς ἠλεκτρονιακάς καταστάσεις τοῦ μορίου, ὑποθέτοντες ὅτι οἱ πυρήνες παραμένουν εἰς σταθεράς θέσεις δι' ἓν μικρόν χρονικόν διάστημα. Ἡ ὑπόθεσις αὕτη ἀποτελεῖ τήν προσεγγιστικήν μέθοδον Born-Oppenheimer.

Βάσει τῆς προσεγγιστικῆς αὐτῆς μεθόδου εἶναι δυνατόν νά ὑπολογίσωμεν τάς ἀντιστοίχους κυματοσυναρτήσεις καί τήν ἐνέργειαν τῆς στασίμου ἠλεκτρονιακῆς καταστάσεως εἰς τό σύστημα τῶν εἰς δεδομένην σταθεράν θέσιν εὐρισκομένων πυρήνων. Εἰς τήν ἀπλουστέραν περίπτωσιν, τοῦ ἰόντος τοῦ μορίου H_2^+ , ἡ ἀπόστασις r_{AB} διατηρεῖται σταθερά καί μεταβάλλονται μόνον αἱ ἀποστάσεις r_A, r_B . Σχῆμα (5.1).

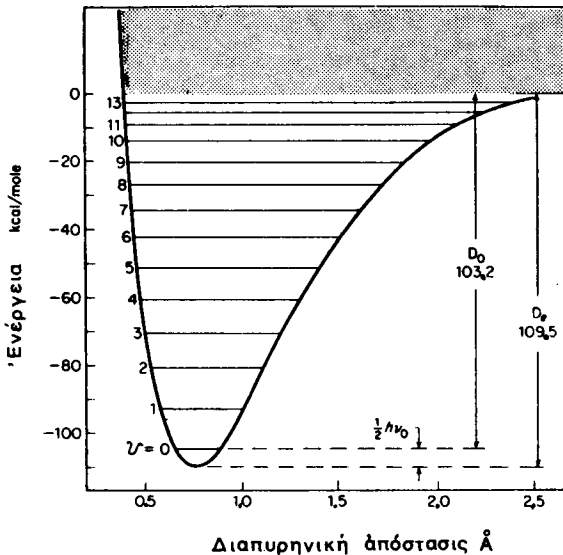


Σχ. 5.1.

Λαμβάνοντες νέαν σταθεράν τιμήν τῆς ἀποστάσεως r_{AB} , δυνάμεθα νά λάβωμεν τήν νέαν τιμήν τῆς αὐτῆς ἠλεκτρονιακῆς κατα-

στάσεως διά τήν δεδομένην νέαν διαπυρηνικήν απόστασιν. Ούτως ή διαπυρηνική απόστασις r_{AB} είναι μία σταθερά παράμετρος εἰς ἕκαστον ὑπολογισμόν.

Ἡ ἐνέργεια E τοῦ συστήματος, διά μίαν σειράν τιμῶν r_{AB} , δύναται νά δοθῆ εἰς διάγραμμα $E=f(r_{AB})$ τό ὁποῖον δίδει τήν καμπύλην τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας τοῦ συστήματος. Διά τό H_2 ἡ καμπύλη δίδεται εἰς τό σχῆμα (5.2).



Σχ. 5. 2.

Ἡ ἐμπειρική συνάρτησις Morse ἀποδίδει καλῶς τήν μορφήν τῆς ἐν λόγω καμπύλης:

$$U=D \left[1-e^{-\beta(r-r_e)} \right]^2 \tag{5.26}$$

Ἡ σταθερά β δίδεται, συναρτήσει τῶν μοριακῶν παραμέτρων, ὡς:

$$\beta=\pi\nu_0 \left(\frac{2\mu}{D} \right)^{1/2} \tag{5.27}$$

ὅπου μ ἡ ἀνηγμένη μάζα καί D ἡ ἐνέργεια διασπάσεως τοῦ μορίου. r_e εἶναι ἡ διαπυρηνική απόστασις ἰσορροπίας.

Ἐν πολυατομικόν μόριον θά εἶναι, γενικῶς, ἀσταθές ὅταν

υπάρχει ένας αριθμός διαφόρων απεικονίσεων μή ισορροπίας. Έκάστη έξ αυτών αντιστοιχεί εις τήν κρίσιμον ενέργειαν τήν απαιτουμένην διά δεδομένην αντίδρασιν (διάσπασιν).

Ἡ διεργασία τῆς ἐνεργοποιήσεως συνίσταται εις τήν μεταβίβασιν, διά τῶν συγκρούσεων, μεταφορικῆς ἐνεργείας ἡ ὁποία κατανέμεται ἐντός τοῦ μορίου ὡς δονητικῆ, κυρίως, ἐνέργεια.

Τό γεγονός ὅτι τό μόριον ἔχει μεγάλην μεταφορικὴν ἐνέργειαν δέν τό καθιστᾷ ἀσταθές. Διὰ νά διασπασθῆ τό μόριον πρέπει ἡ ἐνέργεια νά ἐντοπισθῆ ὡς δονητικὴ ἐνέργεια εις δεδομένον δεσμόν, ὅτε δονήσεις μεγάλου εὗρους ὀδηγοῦν εις τήν διάσπασιν τοῦ δεσμοῦ. Ἡ μετατροπὴ τῆς μεταφορικῆς ἐνεργείας εις δονητικὴν δύναται νά πραγματοποιηθῆ κατὰ τὰς συγκρούσεις μέ ἕτερα μόρια ἢ τὰ τοιχώματα τοῦ δοχείου.

Ἐν ἐνεργόν μόριον A^* , μολονότι ἔχει ἐπαρκῆ ἐνέργειαν διά νά διασπασθῆ, δέν δύναται νά διασπασθῆ ἀμέσως. Ὁ λόγος εἶναι ὅτι, εις τὰ πολυατομικά μόρια, ἀπαιτεῖται ἐν μικρόν χρονικόν διάστημα διά τήν ἀνακατανομήν τῆς δονητικῆς ἐνεργείας ἐντός τοῦ μορίου, τό ὁποῖον ἔχει $3N-6$ (ἢ $3N-5$) δονητικούς βαθμούς ἐλευθερίας, ὥστε νά ἐντοπισθῆ αὐτὴ εις δεδομένον δεσμόν, καί νά προκαλέσῃ τήν διάσπασιν, ἥτοι τόν σχηματισμόν τῶν προϊόντων.

Ἄλλ' εἶναι ἀκόμη δυνατόν, ἐν ἐνεργόν μόριον νά συγκρουσθῆ μεθ' ἐνός, πτωχοῦ εις ἐνέργειαν, μορίου καί νά ἀπενεργοποιηθῆ.

Δημιουργεῖται ὁμως τό ἐξῆς πρόβλημα: Ἐάν ἡ αντίδρασις εἶναι πράγματι πρώτης τάξεως, καθ' ὅσον ἡ ταχύτης εἶναι ἀνάλογος τῆς συγκεντρώσεως τῶν ἐνεργῶν μορίων, ἥτοι: $u = -d[A^*] / dt = k[A^*]$, τό $t_{1/2}$ τῆς ἀντιδράσεως πρέπει νά εἶναι ἀνεξάρτητον τῆς συγκεντρώσεως (πιέσεως) τοῦ ἀερίου. Ἐάν ὁμως ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς ταχύτητος ἐνεργοποιήσεως τῶν μορίων, θά εἶναι ἀνάλογος τοῦ τετραγώνου τῆς συγκεντρώσεως τῶν συγκρουομένων μορίων, ἥτοι δευτέρας τάξεως.

5.2.1. Θεωρία Lindemann

Ἡ θεωρία Lindemann δεικνύει τόν μηχανισμόν κατά τόν ὁποῖον εἶναι δυνατόν ν' ἀποκτήσουν τά μόρια τήν ἐνέργειαν ἐνεργοποίησεως, διά συγκρούσεων, καί ὅμως ἡ ἀντίδρασις νά εἶναι πρώτης τάξεως, ὑπό ὠρισμένας προϋποθέσεις. Ἡ ὅλη ἀντίδρασις περιλαμβάνει τὰς διεργασίας ἐνεργοποίησεως, ἀπενεργοποίησεως καί ἀντιδράσεως (διασπάσεως) καί παρίσταται διά τῶν ἐξισώσεων:



Εἰς τὰς ἐξισώσεις αὐτάς τό A παριστᾷ κανονικά μόρια, καί τό A* ἐνεργά μόρια. Τό στάδιον τό παρεχόμενον ὑπό τῆς ἐξισώσεως (5.29) ἀποτελεῖ τήν μονομοριακὴν διεργασίαν. Τό μόριον ὅμως A* δύναται, προτοῦ διασπασθῆ, νά συγκρουσθῆ μετὰ τινος κανονικοῦ μορίου καί νά ἀποδιεγερθῆ. Τοῦτο παρίσταται διά τοῦ σταδίου μέ σταθεράν ταχύτητος k_{-1} . Κατά συνέπειαν, διά τήν ταχύτητα σχηματισμοῦ τῶν ἐνεργῶν μορίων, ἔχομεν:

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1 [A]^2 - k_{-1} [A^*][A] - k_2 [A^*] \quad (5.30)$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1 [A]^2 - k_{-1} [A^*][A] \quad (5.31)$$

καί ἡ ταχύτης σχηματισμοῦ τῶν προϊόντων εἶναι:

$$u = k_2 [A^*] \quad (5.32)$$

Ἡ λύσις τῶν κινητικῶν τούτων ἐξισώσεων ἀπλοποιεῖται ἐάν χρησιμοποιήσωμεν, διά τό A*, τήν ὑπόθεσιν τῆς στασιῶμου καταστάσεως, κατά τήν ὁποίαν ἔχομεν

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1 [A]^2 - k_{-1} [A^*][A] - k_2 [A^*] = 0 \quad (5.33)$$

Ἐκ ταύτης προκύπτει:

$$[A^*] = \frac{k_1 [A]^2}{k_{-1}[A] + k_2} \quad (5.34)$$

Εισάγοντες τήν τιμήν αὐτήν εἰς τήν ἐξίσωσιν (5.32) τῆς ταχύτητος σχηματισμοῦ προϊόντων, ἤτοι τῆς διασπάσεως τῆς $[A^*]$, λαμβάνομεν:

$$v = k_2 [A^*] = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_{-1} [A] + k_2} \quad (5.35)$$

Διακρίνομεν τὰς ἐξῆς ὀριακὰς περιπτώσεις:

1) Εἰς ὑψηλὰς πιέσεις ὁ ὅρος $k_{-1} [A]$ εἶναι πολὺ μεγαλύτερος τῆς k_2 , $k_{-1} [A] \gg k_2$ (δηλαδή ἡ ταχύτης ἀπενεργοποίησης τοῦ A^* εἶναι πολὺ μεγαλύτερα τῆς διασπάσεως αὐτοῦ $k_{-1} [A][A^*] \gg k_2 [A^*]$. Ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτάς

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A] = k_\infty [A] \quad (5.36)$$

ἡ ἀντίδρασις εἶναι πρώτης τάξεως, καὶ τὸ στάδιον τοῦτο (μονομοριακόν) εἶναι τὸ καθορίζον τήν ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως. Εἰς τήν ἐξίσωσιν αὐτήν ἡ k_∞ εἶναι ἡ παρατηρουμένη ὀριακὴ τιμὴ τῆς σταθερᾶς ταχύτητος πρώτης τάξεως (εἰς τήν περιοχὴν τῶν ὑψηλῶν πιέσεων):

$$k_\infty = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \quad (5.37)$$

2) Εἰς χαμηλὰς πιέσεις, ὅτε ἡ συγκέντρωσις τοῦ A εἶναι μικρά, $k_{-1} [A] \ll k_2$ καὶ ἄρα ἡ ταχύτης διασπάσεως, ἐξίσωσις (5.35) εἶναι:

$$v = k_1 [A]^2 \quad (5.38)$$

δηλαδή ἡ ἀντίδρασις εἶναι δευτέρας τάξεως. Ἡ ταχύτης αὐτὴ εἶναι καὶ ἡ ταχύτης ἐνεργοποίησης, ἐνῶ ἡ ἀπενεργοποίησις καθίσταται ἀμελητέα, καθ' ὅσον εἰς χαμηλὰς πιέσεις ὑπάρχει ἐπαρκὴς χρόνος μεταξύ τῶν συγκρούσεων τῶν μορίων ὥστε, ὅταν σχηματισθῇ τὸ A^* νὰ δύναται νὰ διασπασθῇ πρὸς τὰ προϊόντα πρὶν ὑποστῆ νέαν σύγκρουσιν. Εἰς χαμηλὰς λοιπὸν πιέσεις τὸ καθορίζον τήν ταχύτητα στάδιον εἶναι ἡ ἐνεργοποίησις τῶν μορίων. Κάτωθεν ὀρισμένης πιέσεως, συνήθως 5-50 torr, ἡ τάξις βαθμιαίως μεταβάλλεται ἀπὸ πρώτης εἰς δευτέραν. Τοῦτο

διεπιστώθη και πειραματικῶς.

Ἡ θεωρία Lindemann μολονότι δίδει, ποιοτικῶς, ικανοποιητικὴν ἐξήγησιν τῶν μονομοριακῶν ἀντιδράσεων, πρέπει νά ὑποστῇ τροποποιήσεις, καθ' ὅσον δέν ἀποδίδει ποσοτικῶς τὰ πειραματικά ἀποτελέσματα.

ὑποθέσωμεν ὅτι εὐρομεν πειραματικῶς ὅτι ἡ ταχύτης ἀντιδράσεως ἀποδίδεται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως πρώτης τάξεως

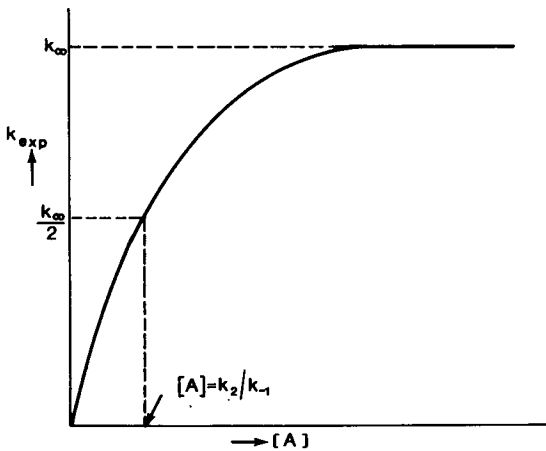
$$v = k_{\text{exp}} [A] \quad (5.39)$$

Αὐτή, ἐν συνδυασμῷ μετὰ τῆς (5.35), δίδει:

$$k_{\text{exp}} = \frac{k_1 k_2 [A]}{k_{-1} [A] + k_2} = \frac{k_{\infty}}{1 + \frac{k_2}{k_{-1} [A]}} \quad (5.40)$$

θέτοντες εἰς διάγραμμα $k_{\text{exp}} = f([A])$ λαμβάνομεν τὴν καμπύλην τοῦ σχήματος (5.3).

Παρατηροῦμεν ὅτι ἡ k_{exp} ἐλαττοῦται ἐλαττουμένης τῆς πιέσεως.



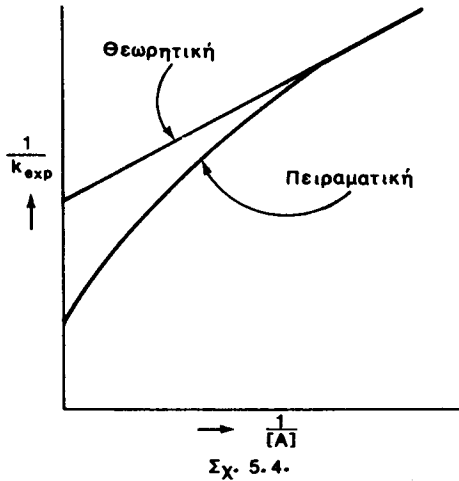
Σχ. 5.3.

Ἐάν τὴν ἐξίσωσιν (5.40) γράψωμεν ὑπὸ τὴν μορφήν:

$$\frac{1}{k_{\text{exp}}} = \frac{k_{-1}}{k_1 k_2} + \frac{1}{k_1 [A]} = \frac{1}{k_{\infty}} + \frac{1}{k_1 [A]} \quad (5.41)$$

καί λάβωμεν διάγραμμα $1/k_{\text{exp}} = f(1/[A])$ πρέπει νά εὐρωμεν εὐθεῖαν.

Έν τούτοις ἡ πειραματικὴ καμπύλη δεικνύει ἀπόκλισιν ἐκ τῆς εὐθείας γραμμῆς, Σχ. (5.4).



Ἐάν ἡ ἀντίδρασις πρώτης τάξεως γίνῃ παρουσία ἀδρανοῦς αερίου, ἐνῶ τὸ ἀντιδρῶν αέριον εὐρίσκεται ὑπό μερικὴν πίεσιν, ἡ ὁποία ἀντιστοιχεῖ εἰς ἀντίδρασιν δευτέρας τάξεως τοῦ καθαροῦ αερίου, εὐρίσκεται ὅτι ἡ ἀντίδρασις εἶναι πρώτης τάξεως (μέ τὴν ἀρχικὴν τιμὴν σταθερᾶς ταχύτητος k_{∞} ἀντιστοιχοῦσαν εἰς τὴν περιοχὴν τῶν ὑψηλῶν πιέσεων). Ἡ ἐξήγησις εἶναι ὅτι τὰ ἐνεργὰ μόρια δύνανται νὰ ἀπενεργοποιηθοῦν, διὰ συγκρούσεων, κατὰ τὸ μεσολαβοῦν διάστημα μεταξύ ἐνεργοποιήσεως καὶ διασπάσεως.

Παρουσία ἀδρανοῦς αερίου M ἡ ἀντίδρασις ἀποδιεγέρσεως



λαμβάνει χώραν ταχύτερον, ἐν συγκρίσει πρὸς τὴν ἀντίδρασιν διασπάσεως τοῦ ἐνεργοῦ μορίου πρὸς προϊόντα. Ἡ ἐλάττωσις τῆς k_{∞} καὶ ἐπάνοδος εἰς τὴν ἀρχικὴν αὐτῆς τιμὴν ἐπιβεβαιούται εἰς πολλὰς περιπτώσεις.

Ἡ τιμὴ k_{∞} , ἡ ὁποία εἶναι ἡ σταθερὰ ταχύτητος εἰς ὑψηλὰς πιέσεις, εὐρίσκεται πειραματικῶς, καὶ ἡ k_1 ὑπολογίζεται ἐκ τῆς θεωρίας συγκρούσεων τῶν μορίων $k_1 = Z_1 \exp(-E^*/RT)$, ὅπου E^* ἡ ἐνέργεια ἐνεργοποιήσεως. Ἐπομένως ἡ εὐρισκομένη

απόκλισης πρέπει να αποδοθῆ εἰς τὸν ὑπολογισμόν τῆς k_1 , δοθέντος ὅτι ἡ k_∞ εἶναι πειραματικὸν μέγεθος. Ἄρα πρέπει νὰ τροποποιηθῆ ἡ ἀπλῆ θεωρία τῶν συγκρούσεων κατὰ τρόπον ὥστε ἡ k_1 νὰ δίδῃ μεγαλύτερας τιμᾶς. Ἡ πρώτη ἐπιτυχὴς προσπάθεια ἐγένετο ὑπὸ τοῦ Hinshelwood.

5.2.2. Θεωρία Hinshelwood

Ὁ Hinshelwood ἐδέχθη ὅτι ἡ σταθερά ταχύτητος k_1 τῆς διεργασίας ἐνεργοποιήσεως δύναται νὰ εἶναι μεγαλύτερα ἀπὸ τὴν ἀναμενομένην, βάσει τῆς ἀπλῆς θεωρίας συγκρούσεων, καθ' ὅσον εἰς αὐτὴν δὲν ἐλήφθησαν ὑπ' ὄψιν οἱ ἐσωτερικοὶ βαθμοὶ ἐλευθερίας, ἰδιαιτέρως τῆς δονήσεως, ἐντὸς τοῦ μορίου. Ἐάν ἐπομένως, κατὰ τὰς συγκρούσεις, ἔχωμεν ἐνεργοποίησιν εἰς τοὺς βαθμοὺς ἐλευθερίας δονήσεως, τότε ἡ πιθανότης νὰ ἀποκτήσῃ τὸ μόριον τὴν ἐνέργειαν E^* αὐξάνει, καθ' ὅσον ἡ ἐνέργεια αὕτη κατανέμεται στατιστικῶς μεταξὺ τῶν διαφόρων βαθμῶν ἐλευθερίας δονήσεως.

Ὡς ἀποδεικνύεται εἰς τὸ κεφάλαιον τῆς θεωρίας τῶν ταχυτήτων ἀντιδράσεων

$$F_s = \frac{k_1}{k_{-1}} = \int_{e^*}^{\infty} \frac{1}{(s-1)!} \left(\frac{\epsilon}{kT} \right)^{s-1} e^{-\epsilon/kT} \frac{d\epsilon}{kT} \quad (5.43)$$

ὅπου s οἱ δονητικοὶ βαθμοὶ ἐλευθερίας δονήσεως.

Ἄλλὰ ἡ συχνότης συγκρούσεων διὰ τὴν ἀπενεργοποίησιν, ἀντιστοιχοῦσα εἰς τὴν k_{-1} , εἶναι Z καθ' ὅσον διὰ τὴν ἀπενεργοποίησιν δὲν ἀπαιτεῖται ἐνέργεια ἐνεργοποιήσεως. Διὰ τὴν περίπτωσιν μορίου μὲ s βαθμοὺς ἐλευθερίας δονήσεως, καὶ διὰ $e^* \gg skT$ θὰ ἔχωμεν, κατὰ προσέγγισιν, ὡς θὰ δειχθῆ εἰς τὸ σχετικὸν κεφάλαιον,

$$k_1 = Z \frac{1}{(s-1)!} \left(\frac{e^*}{kT} \right)^{s-1} e^{-e^*/kT} \quad (5.44)$$

Ἡ σχέσηις αὕτη δύναται νὰ συγκριθῆ μὲ τὴν ἐξίσωσιν

$$k_1 = Z e^{-e^*/kT}$$

ἡ ὁποία προκύπτει ἐκ τῆς θεωρίας συγκρούσεων, ἐάν θέσωμεν

$s=1$.

Αι τιμαί τῆς k_1 , βάσει τῆς σχέσεως (5.44), καί τῆς $Z \exp(-e^*/kT)$, διά τήν τιμήν $e^*=40 \text{ kcal.mole}^{-1}$ καί $s=12$, εἶναι ἀντιστοίχως $9,9 \cdot 10^{-12}$ καί $3,1 \cdot 10^{-18}$ ἤτοι διαφορά τάξεως κατά 10^6 .

Διά πολυατομικά μόρια, ἐφ' ὅσον $s \gg 1$ ἡ ἔκφρασις $\left(\frac{E^*}{RT}\right)^{s-1} / (s-1)!$ εἶναι πολύ μεγαλυτέρα τῆς $e^{-E^*/RT}$, καί συνεπῶς ἡ k_1 εἶναι μεγαλυτέρα ἀπό τήν ὑπολογιζομένην ἐκ τῆς ἀπλῆς θεωρίας τῶν διαμοριακῶν συγκρούσεων.

Ἡ θεωρία Hinshelwood δέν δέχεται ἐξάρτησιν τῆς k_2 ἐκ τῆς ἐνεργείας, τῆς μεγαλυτέρας τῆς e^* , δηλαδή

$$\begin{aligned} k_2 &= 0 && \text{διά } \epsilon < e^* \\ k_2 &= \text{σταθερόν} && \text{διά } \epsilon \geq e^* \end{aligned} \quad (5.45)$$

Ἀνεφέρθη προηγουμένως ὅτι τό A^* εἶναι ἐνεργόν μόριον. Κατά τόν Hinshelwood ἡ ἀντίδρασις ἔχει τό ἑξῆς σχῆμα:



Εἰς τό σχῆμα τοῦτο τό ἐνεργόν μόριον εἶναι A^* καί τό ἐνεργόν σύμπλοκον A^* . Τό ἐνεργόν μόριον A^* πρὶν ἢ καταστῆ ἐνεργόν σύμπλοκον, πρέπει νά ὑποστῆ ὠρισμένης δονητικῆς κλπ. μεταβολῆς, κατά τὰς ὁποίας ἡ ἐνέργεια πρέπει νά ἐντοπισθῆ εἰς δεδομένον δεσμόν ὁ ὁποῖος θά ὑποστῆ διάσπασιν. Ὡς ἐκ τούτου ἡ μετατροπή τοῦ ἐνεργοῦ μορίου εἰς ἐνεργόν σύμπλοκον ἀπαιτεῖ ἓνα ὠρισμένον χρόνον, ὁ ὁποῖος καί χαρακτηρίζει τὰς μονομοριακὰς ἀντιδράσεις. Οὕτως ἡ k_1 ἔχει μεγάλην τιμήν καί ἡ k_2 ἀντιστοίχως μικράν.

5.2.3 Θεωρία RRK (Rice, Ramsperger, Kassel)

Κατά τήν θεωρίαν RRK ἡ σταθερά ταχύτητος k_2 , διά τήν διάσπασιν τοῦ ἐνεργοῦ μορίου, αὐξάνει μέ τήν ἐνέργειαν τοῦ

μορίου. Είς ύψηλās πιέσεις, είς τās οποίās ύπάρχει μεγάλος αριθμός λίαν ένεργών μορίων, δηλαδή ύπάρχει σειρά ένεργών μορίων A^* μέ διαφόρους ένεργείας, ή ταχύτης διασπάσεως είναι μεγαλύτερα τής άναμενομένης ύπό τών προηγουμένων θεωριών.

Τό μόριον θεωρεΐται ώς έν σύνολον συνεζευγμένων δονητών κατά τρόπον ώστε νά άνταλλάσσεται περιοδικώς μεταξύ των ένέργεια, εάν δέ ή κρίσιμος ένέργεια ϵ^* εύρεθη είς δεδομένον βαθμόν έλευθερίας, τότε λαμβάνει χώραν ή αντίδρασις (διάσπασις). Ή σταθερά ταχύτητος τής διασπάσεως του μορίου είναι:

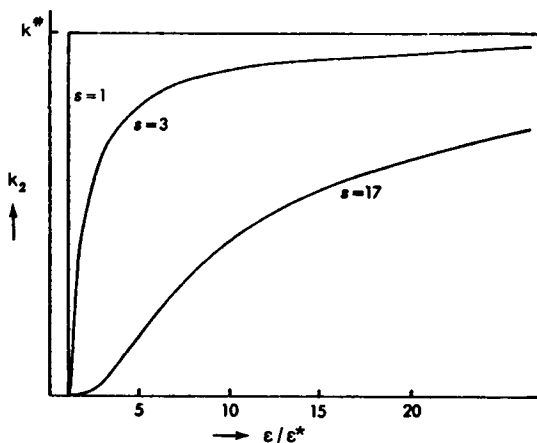
$$k_2=0 \quad \text{διά} \quad \epsilon < \epsilon^*$$

καί

$$k_2=k^* \left(\frac{\epsilon-\epsilon^*}{\epsilon} \right)^{s-1} \quad \text{διά} \quad \epsilon > \epsilon^* \quad (5.49)$$

όπου ϵ^* ή έλάχιστη ένέργεια διά νά λάβη χώραν ή αντίδρασις (διάσπασις). Είς τήν έξίσωσιν αύτήν ή k^* είναι ή σταθερά ταχύτητος ή άντιστοιχοΐσα είς τήν έλευθέραν διάβασιν του ένεργού συμπλόκου είς τήν τελικήν κατάστασιν (προϊόντα).

Ή μεταβολή τής k_2 μετά τής ϵ/ϵ^* δίδεται ύπό του σχήματος (5.5).



Σχ. 5.5

Δοθέντος ότι $k_\infty = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$ καί ότι ο λόγος k_1/k_{-1} δίδεται ύπό τής έξίσώσεως (5.43) θά έχωμεν:

$$\begin{aligned}
 k_{\infty} &= \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} = k^* \int_{\epsilon^*}^{\infty} \left(\frac{\epsilon - \epsilon^*}{\epsilon} \right)^{s-1} \frac{1}{(s-1)!} \left(\frac{\epsilon}{kT} \right)^{s-1} \frac{1}{kT} e^{-\epsilon/kT} d\epsilon \\
 &= \frac{k^*}{(s-1)!} \int_{\epsilon^*}^{\infty} \left(\frac{\epsilon - \epsilon^*}{\epsilon} \right)^{s-1} \left(\frac{\epsilon}{kT} \right)^{s-1} e^{-\epsilon/kT} \frac{d\epsilon}{kT} \quad (5.50)
 \end{aligned}$$

Λαμβάνοντας υπ' όψιν τήν έξίσωσιν (5.40)

$$k_{\text{exp}} = \frac{k_1 k_2 [A]}{k_{-1} [A] + k_2} = \frac{k_{\infty}}{1 + \frac{k_2}{k_{-1} [A]}}$$

θά έχωμεν:

$$k_{\text{exp}} = \int_{\epsilon^*}^{\infty} \frac{\frac{k^*}{(s-1)!} \left(\frac{\epsilon - \epsilon^*}{\epsilon} \right)^{s-1} \left(\frac{\epsilon}{kT} \right)^{s-1} e^{-\epsilon/kT} \frac{d\epsilon}{kT}}{1 + \frac{k^*}{k_{-1} [A]} \left(\frac{\epsilon - \epsilon^*}{\epsilon} \right)^{s-1}} \quad (5.51)$$

θέτοντες $x = \frac{\epsilon - \epsilon^*}{kT}$, καί έχοντες υπ' όψιν $k(\epsilon) = 0$ διά τιμάς $0 \leq \epsilon \leq \epsilon^*$ θά έχωμεν:

$$k_{\text{exp}} = \frac{k^* e^{-\epsilon^*/kT}}{(s-1)!} \int_0^{\infty} \frac{x^{s-1} e^{-x} dx}{1 + \frac{k^*}{k_{-1} [A]} \left(\frac{x}{x + \frac{\epsilon^*}{kT}} \right)^{s-1}} \quad (5.52)$$

Είς ύψηλάς πιέσεις $[A] \rightarrow \infty$ καί άρα:

$$k_{\text{exp}} = \frac{k^* e^{-\epsilon^*/kT}}{(s-1)!} \int_0^{\infty} x^{s-1} e^{-x} dx \quad (5.53)$$

είτε

$$k_{\infty} = k^* e^{-\epsilon^*/kT} \quad (5.54)$$

δεδομένου ότι ή Γάμμα συνάρτησις, δι' άκεραίους θετικούς άριθμούς, είναι $(s-1)!$, ήτοι:

$$\Gamma(s) = (s-1)!$$

Συγκρίνοντας τό άποτέλεσμα τούτο μέ τήν έκφρασιν τής σταθεράς ταχύτητος πρώτης τάξεως του Arrhenius, $k = A e^{-E^*/RT}$, δυνά - μεθα νά θέσωμεν $A = k^*$ καί $N_1 \epsilon^* = E^*$. Τούτο σημαίνει ότι ό παράγων συχνότητος, διά μονομοριακήν αντίδρασιν, δύναται νά

θεωρηθῆ ὅτι εἶναι τῆς τάξεως 10^{13} sec^{-1} . Ἐάν εὐρίσκωνται τιμαί μεγαλύτεραι ἢ μικρότεραι πρέπει νά ἀποδοθοῦν εἰς δομικὰ μεταβολὰς ἀπὸ $A \rightarrow A^*$ (ἐνεργὸν σύμπλοκον).

Κατὰ τὴν θεωρίαν RRK ἡ μόνη συνθήκη, διὰ τὴν ἐνεργοποίησιν τοῦ μορίου, εἶναι ὅτι τοῦτο πρέπει νά ἀποκτήσῃ τὴν κρίσιμον ἐνέργειαν ϵ^* . Κάθε μόριον τὸ ὁποῖον ἀποκτᾷ τὴν κρίσιμον αὐτὴν ἐνέργειαν, ἐάν δέν ἀπενεργοποιηθῆ διὰ τῶν συγκρούσεων, διέρχεται διὰ τῆς μεταβατικῆς καταστάσεως εἰς τὴν τελικὴν κατάστασιν.

"Ἄρα ἡ θεωρία RRK δίδει:

$$\frac{k_{\text{exp}}}{k_{\infty}} = \frac{1}{(s-1)!} \int_0^{\infty} \frac{x^{s-1} e^{-x} dx}{1 + \frac{k^{\#}}{k_{-1}[A]} \left(\frac{x}{x + \frac{\epsilon^*}{kT}} \right)^{s-1}} \quad (5.55)$$

Ἡ k_{-1} ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν συχνότητα ἀπενεργοποιήσεως, ἡ δὲ $k^{\#}$ εἶναι, βάσει τῆς θεωρίας τῆς μεταβατικῆς καταστάσεως, ἴση πρὸς τὴν συχνότητα δονήσεως $k^{\#} = kT/h$. Τὸ ὁλοκλήρωμα τοῦτο, "RRK ὁλοκλήρωμα", διὰ δεδομένην τιμὴν τοῦ s , δίδει τὴν μεταβολὴν τῆς k_{exp} μετὰ τῆς συγκεντρώσεως (πιέσεως) $[A]$. Αἱ τιμαί τοῦ s , αἱ ὁποῖαι δίδουν τὰ καλύτερα ἀποτελέσματα μετὰ τὰ πειραματικὰ δεδομένα, εἶναι περίπου τὸ ἡμισυ τοῦ ὁλικοῦ ἀριθμοῦ τῶν βαθμῶν ἐλευθερίας δονήσεως τοῦ μορίου.

Τροποποιήσις τῆς θεωρίας αὐτῆς, ἡ ὁποία λαμβάνει ὑπ' ὄψιν τὴν ἀναρμονικότητα τῶν δονήσεων, ὡς καὶ τὴν ἐνέργειαν μηδενός, καὶ ἡ ὁποία δίδει καλύτερα ἀποτελέσματα χαρακτηρίζεται ὡς θεωρία RRKM.

5.2.4 Θεωρία Slater

Κατὰ τὴν θεωρίαν Hinshelwood ἰσχύει:

$$\begin{aligned} k_2 &= 0 && \text{διὰ } \epsilon < \epsilon^* \\ k_2 &= \text{σταθερόν} && \text{διὰ } \epsilon \geq \epsilon^* \end{aligned} \quad (5.45)$$

Κατὰ τὴν θεωρίαν RRK ἰσχύει:

$$\begin{aligned} k_2 &= 0 && \text{διὰ } \epsilon < \epsilon^* \\ k_2 &= k^* \left(\frac{\epsilon - \epsilon^*}{\epsilon} \right)^{s-1} && \text{διὰ } \epsilon \geq \epsilon^* \end{aligned} \quad (5.49)$$

Ἡ θεωρία Slater διαφέρει τῆς θεωρίας RRK κατά τό ὅτι τό μόριον θεωρεῖται ὡς σύνολον μῆ συνεζευγμένων ἁρμονικῶν ταλαντωτῶν. Ἐπίσης δέν ἐπιτρέπεται ἀνταλλαγή ἐνεργείας ἐντός τοῦ μορίου. Ἡ ἀντίδρασις θά λάβῃ χώραν ὅταν μία κρίσιμος συντεταγμένη, δηλαδή τό μήκος δεσμοῦ ἢ συνδυασμός μηκῶν δεσμῶν, ὑπερβῇ δεδομένην τιμήν. Τοῦτο θά συμβῇ ὅταν οἱ διάφοροι τρόποι δονήσεως εὔρεθοῦν, καταλλήλως, ἐν φάσει, ὥστε τό εὖρος τῆς δονήσεως τοῦ δεσμοῦ, ὁ ὁποῖος θά διασπασθῇ, νά ὑπερβῇ δεδομένην κρίσιμον τιμήν.

Ἐκ τῆς θεωρήσεως τῆς καμπύλης τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας διατομικοῦ μορίου προκύπτει ὅτι διάσπασις τοῦ μορίου θά λάβῃ χώραν ὅταν ἡ ἀπόστασις μεταξὺ τῶν ἀτόμων ἀύξηθῇ κατά μίαν κρίσιμον ἀπόστασιν r_0 .

Ὁ Slater δέχεται ὅτι ἡ δόνησις εἶναι ἁρμονική καί μεταβολή τῆς ἀποστάσεως r (ἀπομάκρυνσις) τῶν ἀτόμων μετά τοῦ χρόνου, δι' ἁρμονικὴν κίνησιν, δίδεται ὑπὸ τῆς σχέσεως:

$$r = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{D}} \cos 2\pi\nu t \quad (5.56)$$

ὅπου ε ἡ ὀλική ἐνέργεια, D ἡ σταθερά δυνάμεως καί ν ἡ συχνότης. Ἡ συνθήκη διὰ τὴν ὁποῖαν τό μόριον ἔχει ἐπαρκῆ ἐνέργειαν, ὥστε ἡ ἀπόστασις r νά λάβῃ τὴν κρίσιμον τιμήν r_0 , δίδεται ὑπὸ τῆς σχέσεως:

$$\sqrt{\frac{2\varepsilon}{D}} \geq r_0 \quad \text{εἴτε} \quad \varepsilon \geq \frac{Dr_0^2}{2} \quad (5.57)$$

Οἷονδήποτε μόριον τό ὁποῖον περιέχει ἐπαρκῆ ἐνέργειαν, ἡ ὁποῖα ἱκανοποιεῖ τὴν ἀνισότητα (5.57), θά διασπασθῇ. Τό κλάσμα τῶν μορίων τὰ ὁποῖα ἔχουν ἐνέργειαν μεγαλύτεραν τῆς ε^* εἶναι $e^{-\varepsilon^*/kT}$ καί ἡ σταθερά ταχύτητος διὰ τὴν διάσπασιν θά εἶναι

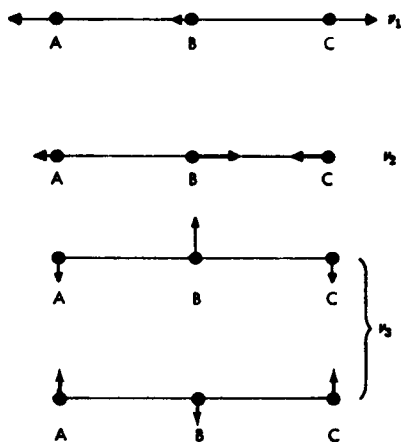
$$k = \nu e^{-\varepsilon^*/kT} \quad (5.58)$$

ὅπου ν ἡ συχνότης διασπάσεως τοῦ μορίου.

Αἱ δονήσεις εἰς πολυατομικόν μόριον, εἰς τό ὁποῖον ἐκῆστη μετατόπισις ὑπακούει εἰς τὸν νόμον τοῦ Hooke, δύνανται νά εἶναι ἐξαιρετικῶς πολύπλοκοι. Εἶναι, ἐν τούτοις, δυ-

νατή ή αναπαράστασις τῆς συνθέτου δονήσεως, δι' ὠρισμένον ἀριθμόν ἀπλῶν δονήσεων, αἱ ὁποῖαι καλοῦνται κανονικαί μορφαί δονήσεως. Εἰς μίαν τοιαύτην δόνησιν ὅλα τὰ ἄτομα τοῦ μορίου ταλαντοῦνται ἐν φάσει καί μέ τήν αὐτήν συχνότητα.

Ἐπί παραδείγματι διὰ τὸ γραμμικόν τριατομικόν μόριον θά ἔχωμεν:



Ἐξ αὐτῶν αἱ v_1 καί v_2 εἶναι δονήσεις τάσεως, δηλαδή ἀντιστοιχοῦν εἰς ἐπιμήκυνσιν καί συσπείρωσιν τοῦ μορίου, ἐνῶ αἱ ἄλλαι δύο, v_3 εἶναι δονήσεις κάμψεως. Αἱ τελευταῖαι διαφέρουν μεταξύ των κατὰ τὸ ὅτι ἡ μία λαμβάνει χώραν ἐπὶ τοῦ ἐπιπέδου τοῦ χάρτου, ἐνῶ ἡ ἄλλη ἔχει διεύθυνσιν κάθετον πρὸς τὸ ἐπίπεδον τοῦ χάρτου.

Αἱ δύο αὐταί δονήσεις κατὰ τήν θεωρίαν ἔχουν τήν αὐτήν συχνότητα καί διὰ τοῦτο καλοῦνται ἐκφυλισμέναι.

Διὰ τήν διάσπασιν τοῦ γραμμικοῦ τριατομικοῦ μορίου A-B-C εἰς A-B+C, ἡ κρίσιμος παράμετρος εἶναι ἡ ἀπόστασις B-C. Ἐκ τῶν διαφόρων τρόπων δονήσεως, μόνον δύο τρόποι δονήσεως v_1 καί v_2 δύνανται νά προκαλέσουν μεταβολήν εἰς τὰς ἀποστάσεις τοῦ δεσμοῦ B-C καί συνεπῶς μόνον αὐταί πρέπει νά ληφθοῦν ὑπ' ὄψιν.



v_1 (συμμετρική δόνησις)



v_2 (άντισυμμετρική δόνησις)

Όταν αι δονήσεις αúται, αι όποσαι συνεισφέρουν εις τήν μεταβολήν του μήκουσ του δεσμου B-C, εύρεθουν έν φάσει, ώστε ή απόστασις B-C νά άποκτήσῃ τήν κρίσιμον τιμήν, τότε τό μόριον θά διασπασθῃ.

Ένῳ, κατά τήν θεωρίαν RRK, θεωρεΐται ότι τό μόριον ενεργοποιεΐται, έφ' όσον ή κρίσιμος ενεργεια κατανέμεται μεταξύ των τεσσάρων τρόπων δονήσεως, κατά Slater πρέπει ή ενεργεια αύτή νά κατανεμηθῃ εις τάς δύο δονήσεις τάσεως, και τοϋτο άποτελεΐ έναντι τῆς θεωρίας RRK, μίαν πλέον περιοριστικήν συνθήκην. Εύρέθη, πειραματικῶς, ότι ή ταχύτης ενεργοποίησεως εΐναι μικροτέρα τῆς προβλεπομένης υπό τῆς θεωρίας Slater και ως έκ τούτου άπαιτεΐται τροποποίησης αύτης.

Τό πλεονέκτημα τῆς θεωρίας Slater εΐναι ή διατύπωσις μηχανισμού διά του όποίου έν ενεργόν μόριον ύφίσταται διάσπασιν. Άποδίδεται δηλαδή ίδιαιτέρα βαρύτης εις δεδομένην άπεικόνισιν του ενεργοϋ συμπλόκου. Η αντίληψις ότι έν ενεργόν μόριον καθίσταται ενεργόν σύμπλοκον, όταν μία κρίσιμος παράμετρος (άπομάκρυνσις) λάβῃ μίαν δεδομένην τιμήν, εΐναι πλέον ρεαλιστική των προηγουμένων θεωριών.

Πρέπει όμως νά ληφθῃ ύπ' όψιν ότι ή μή σύζευξις των ταλαντωτών, ή όποία δίδει και μικροτέρας τιμάς, πιθανῶς δέν εΐναι άπολύτως όρθή.

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 6

6.1. Ἐπίδρασις τῆς θερμοκρασίας ἐπὶ τῆς ταχύτητος τῶν ἀντιδράσεων

Ἡ ταχύτης τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων εἶναι πολὺ εὐαίσθητος εἰς μεταβολὰς τῆς θερμοκρασίας. Ἐπὶ παραδείγματι, ἡ παρατήρησις ἔδειξεν ὅτι ἡ ταχύτης τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων, εἰς τὴν θερμοκρασίαν δωματίου, αὐξάνεται κατὰ παράγοντα 2 ἢ 3 δι' αὐξήσιν τῆς θερμοκρασίας κατὰ 10°C , ἐνῶ ἡ μέση κινητικὴ ἐνέργεια αὐξάνεται κατὰ 3% περίπου. Ἄρα, ἐφ' ὅσον ἡ ταχύτης τῶν ἀντιδράσεων αὐξάνεται πολὺ περισσότερον τῆς μέσης κινητικῆς ἐνεργείας, ἔπεται ὅτι ἡ μέση κινητικὴ ἐνέργεια δέν δύναται νά εἶναι ὁ παράγων ὁ καθορίζων τὴν ταχύτητα τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων. Ἐπίσης, ἐκ τῶν γνωστῶν περὶ τῆς ταχύτητος ἀντιδράσεων, προκύπτει ὅτι ἐνῶ διὰ μίαν ἀντίδρασιν πρώτης τάξεως ἀπαιτεῖται αὐξήσις τῆς ἀρχικῆς συγκεντρώσεως κατὰ 100% διὰ νά διπλασιασθῇ ἡ σταθερὰ ταχύτητος, τὸ αὐτὸ ἀποτέλεσμα ἐπιτυγχάνεται δι' αὐξήσεως τῆς θερμοκρασίας μόνον κατὰ 10°C .

Ἡ ἐξάρτησις τῆς ταχύτητος τῶν ἀντιδράσεων ἐκ τῆς θερμοκρασίας δύναται νά εἶναι διαφόρων μορφῶν ὡς π.χ. εἰς τὸ σχῆμα (6.1).

Ἡ μορφή I εἶναι ἡ πλέον τυπικὴ μορφή. Ἡ μορφή II περισταῖ ἐκρηκτικὴν ἀντίδρασιν ἐνῶ ἡ μορφή III παρατηρεῖται εἰς ἐνζυματικὰς ἀντιδράσεις.



Σχ. 6.1.

Τὴν ἐξήγησιν ἐπὶ τῆς ἐξαρτήσεως τῆς ταχύτητος τῶν ἀντιδράσεων ἐκ τῆς θερμοκρασίας ἔδωσεν ὁ Arrhenius, δεχθεὶς ὅτι τὰ κανονικὰ μόρια δέν λαμβάνουν μέρος εἰς τὴν χημικὴν ἀντίδρασιν. Μόνον τὰ μόρια τὰ ὅποια ἔχουν ἐνέργειαν μεγαλυτέραν μιᾶς κρισίμου τιμῆς, ἡ ὁποία καλεῖται "ἐνέργεια ἐνεργοποιήσεως", εἶναι ἱκανὰ πρὸς ἀντίδρασιν. Τὸ ποσοστὸν τῶν ἐνεργῶν μορίων εἶναι λίαν μικρὸν καὶ εἶναι ἀποτέλεσμα τῶν θερμικῶν συγκρούσεων μεταξύ τῶν μορίων, αἱ ὅποια δύνανται νὰ δώσουν εἰς ἓν μόριον ἐνέργειαν μεγαλυτέραν τῆς μέσης τιμῆς.

Θεωρήσωμεν ἐπὶ παραδείγματι μίαν ἀντίδρασιν πρώτης τάξεως. Ὁ ἀριθμὸς N_a τῶν ἐνεργῶν μορίων, μὲ ἐνέργειαν ϵ_a δίδεται ὑπὸ τῆς σχέσεως:

$$N_a = N \frac{g_a e^{-\epsilon_a/kT}}{\sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT}} = N \frac{g_a e^{-\epsilon_a/kT}}{f} \quad (6.1)$$

ὅπου f ἡ συνάρτησις καταμερισμοῦ (partition function). Ἐάν ἡ πιθανότης ἀντιδράσεως, κατὰ sec, ἑνὸς ἐνεργοῦ μορίου εὐρισκομένου εἰς τὴν ἐνεργειακὴν κατάστασιν a εἶναι k_a , τότε ὁ ἀριθμὸς τῶν κατὰ sec ἀντιδρώντων μορίων θὰ εἶναι:

$$-\frac{dN}{dt} = N \frac{\sum_a k_a g_a e^{-\epsilon_a/kT}}{\sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT}} \quad (6.2)$$

Δι' ἀντίδρασιν πρώτης τάξεως ἰσχύει $k_1 = -1/N(dN/dt)$. Ἄρα:

$$k_1 = \frac{\sum_a k_a g_a e^{-\epsilon_a/kT}}{\sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT}} \quad (6.3)$$

Διά παραγωγίσεως ως προς τήν θερμοκρασίαν, θεωρούντες τήν πιθανότητα τής αντιδράσεως τών ενεργών μορίων, k_a , ως σταθεράν, θά ἔχωμεν:

$$\frac{dk_1}{dT} = \frac{\sum_a k_a g_a e^{-\epsilon_a/kT} \frac{\epsilon_a}{kT^2}}{\sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT}} - \frac{\sum_a k_a g_a e^{-\epsilon_a/kT} \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT} \frac{\epsilon_i}{kT^2}}{(\sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT})^2} \quad (6.4)$$

καί

$$kT^2 \frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{\sum_a k_a g_a e^{-\epsilon_a/kT} \epsilon_a}{\sum_a k_a g_a e^{-\epsilon_a/kT}} - \frac{\sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT} \epsilon_i}{\sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT}} \quad (6.5)$$

Παρατηροῦμεν ὅτι ὁ πρῶτος ὄρος εἶναι ἡ μέση ἐνέργεια ϵ^* τών ενεργών μορίων καί ὁ δεῦτερος ὄρος ἡ μέση ἐνέργεια ὄλων τών μορίων. Συνεπῶς:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{\epsilon^* - \bar{\epsilon}}{kT^2} \quad (6.6)$$

Ὁ Arrhenius χρησιμοποιῶν τήν ἔννοιαν τής ἐνεργείας ἐνεργοποιήσεως κατέληξεν εἰς σχέσιν μεταξύ τής σταθερᾶς ταχύτητος τής αντιδράσεως καί τής θερμοκρασίας ὡς ἑξῆς: θεωρήσωμεν τήν ἀντίδρασιν



Ἡ σταθερά ἰσορροπίας αὐτῆς εἶναι, κατά τά γνωστά,

$$K_c = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (6.8)$$

καί ἡ μεταβολή τής K_c μετὰ τής θερμοκρασίας

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2} \quad (6.9)$$

Βάσει τής ἐξισώσεως (6.8) ἔχομεν:

$$\begin{aligned} \frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_{-1}}{dT} &= \frac{\Delta E}{RT^2} \\ &= \frac{E_1 - E_{-1}}{RT^2} \end{aligned} \quad (6.10)$$

ή όποία δύναται νά διασπασθῆ ώς ἐξῆς:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} + I \quad \text{καί} \quad \frac{d \ln k_{-1}}{dT} = \frac{E_{-1}}{RT^2} + I \quad (6.11)$$

όπου I σταθερά, ἴση πρός μηδέν. Ἐπομένως ἡ μεταβολή τῆς ταχύτητος ἀντιδράσεως, k , μετά τῆς θερμοκρασίας εἶναι γενικῶς:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (6.12)$$

Συγκρίνοντας τήν ἐξίσωσιν αὐτήν μέ τήν ἐξίσωσιν (6.6)

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{\epsilon^* - \bar{\epsilon}}{kT^2}$$

εὐρίσκομεν:

$$E = N_l (\epsilon^* - \bar{\epsilon})$$

Τά ἐνεργά μόρια πρέπει νά ἔχουν τιμᾶς πολύ μεγαλυτέρας τῆς μέσης τιμῆς $\bar{\epsilon}$, καί συνεπῶς ἡ μέση κινητική ἐνέργεια δέν δύναται νά εἶναι ὁ καθοριστικός παράγων τῆς χημικῆς ἀντιδράσεως. Ὑποθέτοντες ὅτι τό E δέν μεταβάλλεται μετά τῆς θερμοκρασίας (καί τοῦτο εἶναι μόνον κατά προσέγγισιν ἀκριβές) ἐκ τῆς ἐξισώσεως 6.12, ἔχομεν:

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \text{σταθερά} \quad (6.13)$$

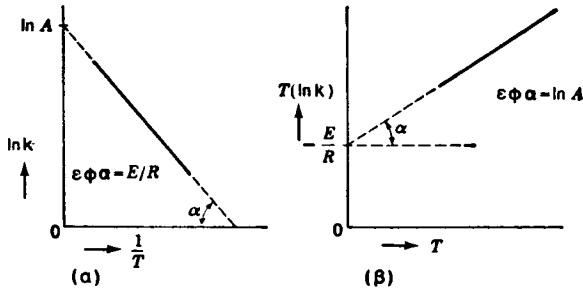
Ἐπομένως:

$$k = A e^{-E/RT} \quad (6.14)$$

όπου A ὁ παράγων συχνότητος τῆς ἀντιδράσεως, E ἡ ἐνέργεια ἐνεργοποιήσεως καί $e^{-E/RT}$ ὁ παράγων Boltzmann.

Αἱ ἐξισώσεις (6.12), (6.13) καί (6.14), εἶναι τρεῖς ἰσοδύναμοι ἐξισώσεις, ἐκφράζουσαι τό αὐτό ἀποτέλεσμα.

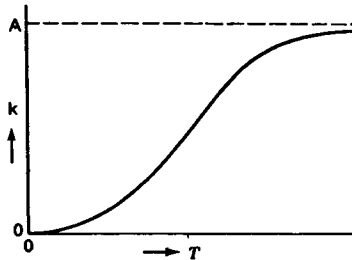
Αἱ σταθεραί A καί E προσδιορίζονται πειραματικῶς ἐκ διαγραμμάτων $\ln k = f(1/T)$ καί $T \ln k = f(T)$. Τό σχῆμα (6.2) δίδει τήν ἐξάρτησιν τῆς σταθερᾶς ταχύτητος ἐκ τῆς θερμοκρασίας.



Σχ. 6.2.

Πέραν όμως της συμφωνίας των πειραματικών δεδομένων, μεγαλύτερας σπουδαιότητας είναι η βασική ιδέα του Arrhenius ως προς την ερμηνεία της εξίσωσης, ήτοι την σημασία των ενεργών μορίων.

Έν διάγραμμα $k=f(T)$, βάσει της εξίσωσης (6.14), θά ε-
χη την μορφήν του σχήματος (6.3). Παρατηρούμεν ότι η k
λαμβάνει την σταθεράν τιμήν A άσυμπτωτικώς.



Σχ. 6.3.

6.2. Θεωρίαι επί της ταχύτητος των αντιδράσεων

Υπάρχουν δύο θεωρητικά προσεγγίσεις εις τό πρόβλημα της ταχύτητος των αντιδράσεων. Ἡ πρώτη καλεῖται θεωρία τῶν συγκρούσεων καί ἡ δευτέρα θεωρία τῆς μεταβατικῆς καταστάσεως.

6.2.1. Θεωρία συγκρούσεων

Μολονότι αἱ περισσότερον μελετηθεῖσαι αντιδράσεις εἶναι αἱ ὁμοιογενεῖς αντιδράσεις ἐν διαλύματι, ἐν τούτοις αἱ αντιδράσεις εἰς ἀέριον φάσιν εἶναι περισσότερον πρόσφοροι εἰς θεωρητικὴν ἐπεξεργασίαν. Ἡ πλέον ἴσως ἀμεσος μέθοδος

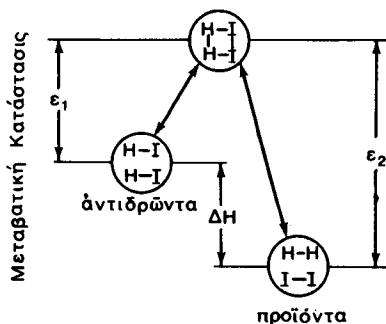
διά τήν μελέτην τῶν ταχυτήτων τῶν ἀντιδράσεων εἶναι ὁ ὑπολογισμός τῆς συχνότητος τῶν συγκρούσεων τῶν ἀντιδρώντων μορίων.

Ἡ βᾶσις τῆς θεωρίας συγκρούσεων εἶναι ὅτι διά νά λάβῃ χώραν χημική ἀντίδρασις μεταξύ δύο μορίων, πρέπει πρῶτον ταῦτα νά συγκρουσθῶν. Ἐάν δέ ἐκάστη σύγκρουσις ὠδήγει εἰς χημικήν ἀντίδρασιν, ἔπρεπε, ἐφ' ὅσον ἡ συχνότης τῶν συγκρούσεων εἶναι λίαν μεγάλη, αἱ χημικαί ἀντιδράσεις νά περατῶνται εἰς χρόνον πολὺ μικρότερον τοῦ συνήθως παρατηρουμένου.

Ἐάν π.χ. ἔχωμεν τήν ἀντίδρασιν



γνωρίζομεν ὅτι πρέπει νά διασπασθῇ ὁ δεσμός H-J πρὶν ἢ σχηματισθῶν οἱ δεσμοί H-H καὶ J-J. Τοῦτο σημαίνει ὅτι τὰ συγκρουόμενα μόρια πρέπει νά ἔχουν ἐπαρκῆ ἐνέργειαν διά τόν σκοπόν αὐτόν. Μὲ ἄλλους λόγους, κατὰ τήν ἀντίδρασιν, πρέπει τὰ ἄτομα τῶν μορίων νά διέλθουν διά μιᾶς ἀπεικονίσεως ἢ ὁποῖα ἀντιστοιχεῖ εἰς μεγαλύτεραν δυναμικὴν ἐνέργειαν ἔναντι ἐκείνης τῶν ἀντιδρώντων καὶ προϊόντων τῆς ἀντιδράσεως. Ἡ ἀπεικόνισις αὐτὴ χαρακτηρίζεται ὡς μεταβατικὴ κατάσταση καὶ παρίσταται εἰς τό σχῆμα (6.4).

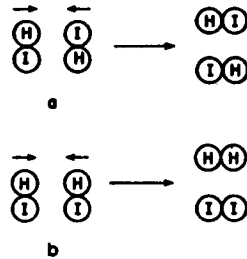


Σχ. 6.4.

Ἡ διαφορὰ μεταξύ τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας τῶν ἀντιδρώντων καὶ τῆς μεταβατικῆς καταστάσεως παρίσταται διά τοῦ ϵ_1 καὶ ἀποτελεῖ τήν ἐνέργειαν ἐνεργοποιήσεως. Ἀναγκαῖα συνθήκη διά νά λάβῃ χώραν ἡ ἀντίδρασις εἶναι τὰ δύο συγκρουόμενα μόρια νά ἔχουν διαθέσιμον μίαν ποσότητα ἐνεργείας, διά

τήν διεργασίαν ενεργοποίησεως, ίσην ή μεγαλύτεραν τής ϵ_1 . Όλα όμως τά ζεύγη μορίων τά οποια έχουν τήν απαιτουμένη ενέργειαν ενεργοποίησεως δέν αντιδρούν διὰ τής συγκρούσεως. Κατά τήν στιγμὴν τής συγκρούσεως, διὰ νά λάβη χώραν ή αντίδρασις, πρέπει νά ικανοποιῶνται καί ἕτεροι συνθήκαι, ὡς π.χ. ὁ σχετικὸς προσανατολισμὸς τῶν μορίων. Τοῦτο παρίσταται εἰς τό σχῆμα (6.5).

Ἐάν ὁ προσανατολισμὸς τῶν δύο μορίων HJ εἶναι ὁ (α), ή διάσπασις τοῦ δεσμοῦ H-J ὀδηγεῖ εἰς τὸν σχηματισμὸν δύο νέων μορίων HJ, τά οποια δέν διακρίνονται μεταξύ των. Ἐάν όμως ὁ προσανατολισμὸς αὐτῶν εἶναι ὁ (b) ἔχομεν σχηματισμὸν



Σχ. 6.5.

H_2 καί J_2 . Συνεπὼς πρέπει νά δεχθῶμεν ὅτι μία σύγκρουσις μεταξύ δύο μορίων δέν ὀδηγεῖ πάντοτε εἰς χημικὴν ἀντίδρασιν διότι:

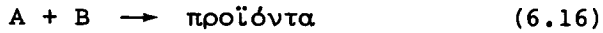
α) Δέν έχουν ταῦτα τήν απαιτουμένην ἐνεργειαν ἐνεργοποίησεως καί β) ὁ σχετικὸς προσανατολισμὸς τῶν συγκρουομένων μορίων δέν εὐνοεῖ τήν ἀντίδρασιν. Ὑπάρχουν καί ἄλλοι περιορισμοί ὡς π.χ. ή σύνδεσις δύο ἀτόμων, $2A \rightarrow A_2$, ἀπαιτεῖ τριμοριακὴν σύγκρουσιν δηλαδή τήν παρουσίαν τρίτου σώματος πρὸς ἀπόδοσιν τής ἐπί πλέον ἐνεργείας κλπ.

Ἐκ τής κινητικῆς θεωρίας τῶν ἀερίων εἶδομεν ὅτι ή συχνότης συγκρούσεων μεταξύ δύο μορίων A καί B κινουμένων μέ ταχύτητας καθοριζομένης ἀπὸ τήν κατανομήν Maxwell-Boltzmann δίδεται ὑπὸ τής ἐξισώσεως:

$$Z_{AB} = \sigma_{AB}^2 N_A N_B \sqrt{\frac{8\pi RT}{\mu}} \quad (6.15)$$

ὅπου $\sigma_{AB} = \frac{1}{2} (\sigma_A + \sigma_B)$, $\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$ ή ἀνηγμένη μάζα, καί N_A, N_B ὁ ἀριθμὸς μορίων εἰς τήν μονάδα ὄγκου. Παρατηροῦμεν ὅτι ή συχνότης τῶν συγκρούσεων μεταξύ τῶν μορίων A καί B εἶναι ἀνάλογος τοῦ γινομένου τῶν συγκεντρώσεων τῶν μορίων A καί B,

καί συνεπώς, διά στοιχειώδεις αντιδράσεις, αντιστοιχεί εις αντίδρασιν δευτέρας τάξεως, αλλά ή εξάρτησις εκ της $T^{1/2}$ δέν συμφωνεί με την εξίσωσιν Arrhenius. Έάν q είναι τό κλάσμα των ενεργών συγκρούσεων, τό όποιον εξαρτάται εκ της θερμοκρασίας καί της φύσεως των αντιδρώντων μορίων, τότε ή ταχύτης αντιδράσεως



συμφώνως πρός την θεωρίαν συγκρούσεων, θά είναι:

$$-\frac{dN_A}{dt} = -\frac{dN_B}{dt} = u = qZ_{AB} \quad (6.17)$$

$$= q\sigma_{AB}^2 N_A N_B \sqrt{\frac{8\pi RT}{\mu}} \quad (6.18)$$

Η ταχύτης, ένταυθα, καθορίζεται ως ό άριθμός των ενεργών συγκρούσεων κατά cm^3 καί sec .

Δι' όμοια μόρια, θά έχωμεν:

$$u = qZ_{AA} = q\sigma^2 2 \sqrt{\frac{\pi kT}{m}} \quad (6.19)$$

Τό πρόβλημα, ήδη, συνίσταται εις τόν ύπολογισμόν του ποσοστού των μορίων τά όποια έχουν ενέργειαν ίσην ή μεγαλύτεραν μιās κρισίμου τιμής ϵ_s^0 .

Γνωρίζομεν εκ της κινητικης θεωρίας ότι, εις τρισσορογώνιον σύστημα συντεταγμένων, ή πυκνότης πιθανότητος εις τόν χώρο των ταχυτήτων είναι

$$\rho = \frac{dN_{uvw}}{du dv dw} = N f(u) f(v) f(w) \quad (6.20)$$

$$= N A^3 e^{-\beta^2(u^2+v^2+w^2)}$$

όπου $A = (m/2\pi kT)^{1/2}$, $\beta^2 = m/2kT$, $f(u)$, $f(v)$, $f(w)$

αί αντίστοιχοι συναρτήσεις κατανομής ταχυτήτων καί $\epsilon^2 = u^2 + v^2 + w^2$.

Άρα ή πιθανότης νά εϋρωμεν μόριον με συνιστώσας ταχύτητος ταυτοχρόνως μεταξύ u καί $u+du$, v καί $v+dv$, w καί $w+dw$ είναι:

$$\frac{dN_{uvw}}{N} = A^3 e^{-\beta^2(u^2+v^2+w^2)} du dv dw \quad (6.21)$$

Κατ' αναλογία, διά s βαθμούς έλευθερίας, ήτοι διά s δευτεροβαθμίους όρους, θά έχωμεν:

$$P_{u_1 \dots u_s} = A^s e^{-\beta^2(u_1^2+u_2^2+\dots+u_s^2)} du_1 du_2 \dots du_s \quad (6.22)$$

Η $r_s^2 = u_1^2 + u_2^2 + \dots + u_s^2$ άποτελεϊ άκτινικήν συντεταγμένην.

Είς τόν χῶρον τριῶν διαστάσεων τό ποσοστόν τῶν μορίων μέ ταχύτητας μεταξύ c καί $c+dc$ εἶναι:

$$\frac{dN_c}{N} = A^3 e^{-\beta^2 c^2} dV \quad (6.23)$$

ὅπου dV ὁ όγκος τοῦ σφαιρικοῦ φλοιοῦ.

Είς τόν χῶρον τῶν s διαστάσεων ὁ σφαιρικός φλοιός εἶναι ὑπερσφαιρικός φλοιός. Ὁ όγκος τῆς σφαίρας εἰς τόν χῶρον τῶν s διαστάσεων δίδεται ὑπό τῆς σχέσεως:

$$V_s = \pi^{s/2} \frac{r_s^s}{\Gamma(s/2+1)} \quad (6.24)$$

ὅπου $\Gamma(s/2+1)$ ἡ "γάμμα συνάρτησις" καί $\Gamma(s/2+1) = \frac{s}{2}!$, καί γενικῶς $\Gamma(x+1) = x! = x\Gamma(x)$.

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (6.24) λαμβάνομεν:

$$dV_s = \pi^{s/2} \frac{s r_s^{s-1}}{\Gamma(s/2+1)} dr_s \quad (6.25)$$

καί ἐφ' ὅσον $(s/2)\Gamma(s/2) = \Gamma(s/2+1)$ ἡ προηγουμένη ἐξίσωσις γράφεται:

$$dV_s = 2\pi^{s/2} \frac{r_s^{s-1}}{\Gamma(s/2)} dr_s \quad (6.26)$$

Ἀντικαθιστῶντες ὅπου $du_1 du_2 \dots du_s$ διά τοῦ dV_s λαμβάνομεν:

$$P_{r_s} = A^s e^{-\beta^2 r_s^2} \frac{2\pi^{s/2} r_s^{s-1} dr_s}{\Gamma(s/2)} \quad (6.27)$$

‘Αλλά εκ τῆς σχέσεως $\epsilon_s = \frac{1}{2} m r_s^2$ ἔχομεν:

$$d\epsilon_s = m r_s dr_s, \quad \sqrt{r_s} = \sqrt{\frac{2\epsilon_s}{m}}, \quad m r_s = \sqrt{2m\epsilon_s}$$

καί
$$dr_s = \frac{d\epsilon_s}{m r_s} = \frac{d\epsilon_s}{\sqrt{2\epsilon_s m}}$$

Δι’ἀντικατάστασεως τῶν τιμῶν τούτων εἰς τὴν ἐξίσωσιν (6.27) λαμβάνομεν:

$$P_{r_s} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{s/2} e^{-\epsilon_s/kT} \frac{2\pi^{s/2} (2\epsilon_s/m)^{\frac{s}{2}-\frac{1}{2}}}{\Gamma(s/2)} \frac{d\epsilon_s}{(2\epsilon_s m)^{1/2}} \quad (6.28)$$

ἢ ὁποία ἀπλοποιεῖται εἰς:

$$P_{r_s} = \frac{1}{\Gamma(s/2)} \left(\frac{\epsilon_s}{kT}\right)^{s/2-1} e^{-\epsilon_s/kT} \frac{d\epsilon_s}{kT} \quad (6.29)$$

Ἡ σχέσηις αὐτὴ ἀποτελεῖ τὴν κατανομὴν τῆς ἐνεργείας τῶν μορίων μεταξὺ s δευτεροβαθμίων ὄρων.

Τὸ ποσοστὸν F_s τῶν μορίων μὲ ἐνέργειαν μεγαλυτέραν μιᾶς κρισίμου τιμῆς ϵ_s^0 εὐρίσκεται δι’ὀλοκληρώσεως συναρτήσεως πιθανότητος P_{r_s} μεταξὺ τῶν ὁρίων ϵ_s^0 ἕως ∞ , ἥτοι:

$$F_s = \int_{\epsilon_s^0}^{\infty} \frac{1}{\Gamma(s/2)} \left(\frac{\epsilon_s}{kT}\right)^{s/2-1} e^{-\epsilon_s/kT} \frac{d\epsilon_s}{kT} \quad (6.30)$$

Τὸ ὀλοκλήρωμα εἶναι τῆς μορφῆς

$$\begin{aligned} \int_{x_0}^{\infty} x^m e^{ax} dx &= \frac{x^m e^{ax}}{a} - \frac{m}{a} \int_{x_0}^{\infty} x^{m-1} e^{ax} dx \\ &= e^{ax} \left[\frac{x^m}{a} - \frac{m x^{m-1}}{a^2} + \frac{m(m-1) x^{m-2}}{a^3} + \dots \right]_{x_0}^{\infty} \end{aligned} \quad (6.31)$$

‘Εάν θέσωμεν $\epsilon_s = x$ καί $a = -\frac{1}{kT}$ θὰ ἔχωμεν:

$$F_s = \frac{1}{\Gamma(s/2) (kT)^{s/2}} \int_{x_0}^{\infty} e^{-ax} x^{s/2-1} dx \quad (6.32)$$

Κατ’ἀναλογίαν λαμβάνομεν:

$$F_s = \frac{1}{\Gamma(s/2) (kT)^{s/2}} e^{\alpha x} \left[\frac{x^{s/2-1}}{\alpha} - \frac{(s/2-1)x^{s/2-2}}{\alpha^2} + \frac{(s/2-1)(s/2-2)x^{s/2-3}}{\alpha^3} + \dots \right] \quad (6.33)$$

Ἐφ' ὅσον α εἶναι ἀρνητικόν, ἡ τιμὴ τοῦ ὀλοκληρώματος εἰς τὸ ἀνώτερον ὄριον εἶναι, κατ' ἀνάγκην, μηδενικὴ διότι $e^{\alpha x}$ εἶναι μηδέν. Εἰς τὸ κατώτερον ὄριον λαμβάνομεν:

$$\begin{aligned} F_s &= -\frac{1}{\Gamma(s/2) (kT)^{s/2}} e^{-\varepsilon_s^0/kT} \left[-kT(\varepsilon_s^0)^{s/2-1} - (kT)^2 \left(\frac{s}{2}-1\right) (\varepsilon_s^0)^{s/2-2} - \dots \right] \\ &= \frac{1}{\Gamma(s/2)} e^{-\varepsilon_s^0/kT} \left[\left(\frac{\varepsilon_s^0}{kT}\right)^{s/2-1} + \left(\frac{s}{2}-1\right) \left(\frac{\varepsilon_s^0}{kT}\right)^{s/2-2} + \dots \right] \\ &= \frac{1}{\Gamma(s/2)} e^{-\varepsilon_s^0/kT} \left(\frac{\varepsilon_s^0}{kT}\right)^{s/2-1} \left[1 + \left(\frac{s}{2}-1\right) \left(\frac{\varepsilon_s^0}{kT}\right)^{-1} + \dots \right] \quad (6.34) \end{aligned}$$

Εἰς τὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν $\varepsilon_s^0/kT \gg 1$ ἡ σειρά λαμβάνει τὴν τιμὴν 1, καθ' ὅσον οἱ πέραν τῆς μονάδος ὄροι περιέχοντες kT/ε_s^0 , $(kT/\varepsilon_s^0)^2$... καθίστανται ταχέως λίαν μικροὶ καὶ συνεπῶς δύνανται νὰ παραμεληθοῦν.

Κατὰ συνέπειαν εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην λαμβάνομεν

$$F_s = \frac{1}{\Gamma(s/2)} e^{-\varepsilon_s^0/kT} \left(\frac{\varepsilon_s^0}{kT}\right)^{s/2-1} \quad (6.35)$$

Εἰπομεν ἀνωτέρω ὅτι, διὰ νὰ λάβῃ χώραν χημικὴ ἀντίδρασις, πρέπει τὰ συγκρουόμενα μόρια νὰ ἔχουν ἐνέργειαν μεγαλύτεραν μιᾶς κρισίμου τιμῆς. Ὡς πρὸς τὸ εἶδος τῆς ἐνεργείας αὐτῆς, ἡ ἀπλῆ θεωρία τῶν συγκρούσεων διὰ τὴν χημικὴν κινητικὴν δέχεται ὅτι δέν εἶναι ἡ ὀλικὴ κινητικὴ ἐνέργεια τῶν δύο συγκρουομένων μορίων, ἡ ὁποία θὰ προκαλέσῃ τὴν χημικὴν ἀντίδρασιν οὔτε ἀκόμη ἡ σχετικὴ κινητικὴ ἐνέργεια, ἀλλὰ εἰς τὰς διαμοριακὰς συγκρούσεις, τὸ τμήμα ἐκεῖνο τῆς σχετικῆς κινητικῆς ἐνεργείας, τὸ ὁποῖον ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν συνιστώσαν τῆς σχετικῆς ταχύτητος τῶν δύο μορίων κατὰ μῆκος τῆς εὐθείας, ἡ ὁποία συνδέει τὰ κέντρα τῶν δύο μορίων κατὰ τὴν στιγμὴν τῆς συγκρούσεως. Μὲ ἄλλους λόγους μόνον οἱ δύο βαθμοὶ ἐλευθερίας

της μεταφορικής ενέργειας, δηλαδή μόνον δύο δευτεροβάθμιοι όροι, συνεισφέρουν εις την ενέργειαν ενεργοποίησεως, ήτοι μόνον αι συνιστώσαι ταχύτητος κατά την διεύθυνσιν των δύο κέντρων των μορίων είναι αποτελεσματικά διά την αντίδρασιν. Συνεπώς, έφ' όσον έχομεν δύο δευτεροβαθμίους όρους, δύο βαθμούς έλευθερίας μεταφορικής ενέργειας, ως προβλέπει ή θεωρία των συγκρούσεων, τότε βάσει της άνωτέρω σχέσεως, προκύπτει ότι τό ποσοστόν των μορίων μέ ενέργειαν $\epsilon \geq \epsilon_s^0$ θά είναι:

$$F_s = \frac{N_{\epsilon \geq \epsilon_s^0}}{N} = e^{-\epsilon_s^0/kT} = e^{-E/RT} \quad (6.36)$$

δηλαδή ο παράγων Boltzmann. E είναι ή ενέργεια ενεργοποίησεως κατά γραμμομόριον.

Τό γινόμενον του όλικου άριθμου Z_{AB} των συγκρούσεων μεταξύ των μορίων A και B και του ποσοστού των μορίων τά όποια έχουν ενέργειαν ίσην ή μεγαλύτεραν του E, $\exp(-E/RT)$, δίδει την ταχύτητα αντίδράσεως:

$$v = -\frac{dN_A}{dt} = -\frac{dN_B}{dt} = qZ_{AB} = Z_{AB} e^{-E/RT} \quad (6.37)$$

είτε

$$= \sigma_{AB}^2 N_A N_B \sqrt{\frac{8\pi RT}{\mu}} e^{-E/RT} \quad (6.38)$$

όπου N_A, N_B $\left(\frac{\mu\text{όρια}}{\text{cm}^3}\right)$, Z_{AB} ο άριθμός συγκρούσεων κατά cm^3 και sec .

Αι συγκεντρώσεις N_A, N_B μετατρέπονται εις C_A, C_B (moles/lit) ως εξής:

$$C_A = \frac{N_A}{N_L} 10^3 \left(\frac{\text{moles}}{\text{lit}}\right), \quad C_B = \frac{N_B}{N_L} 10^3 \left(\frac{\text{moles}}{\text{lit}}\right)$$

είτε

$$N_A = \frac{N_L C_A}{10^3}, \quad N_B = \frac{N_L C_B}{10^3}$$

καί

$$\frac{dN_A}{dt} = \frac{N_L}{10^3} \frac{dC_A}{dt}, \quad \frac{dN_B}{dt} = \frac{N_L}{10^3} \frac{dC_B}{dt} \quad (6.39)$$

Επομένως ἡ ἐξίσωσις (6.38) γράφεται:

$$-\frac{N_L}{10^3} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{N_L}{10^3} \frac{dC_B}{dt} = \sigma_{AB}^2 \frac{N_L}{10^3} C_A \frac{N_L}{10^3} C_B \sqrt{\frac{8\pi RT}{\mu}} e^{-E/RT}$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = \sigma_{AB}^2 \frac{N_L}{10^3} C_A C_B \sqrt{\frac{8\pi RT}{\mu}} e^{-E/RT} \quad (6.40)$$

Εάν $E=0$, τότε:

$$Z_{AB} = \sigma_{AB}^2 \frac{N_L}{10^3} C_A C_B \sqrt{\frac{8\pi RT}{\mu}} \quad (6.41)$$

Ἡ προηγουμένη ἀντίδρασις



γραφομένη ὡς

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B$$

δίδει:

$$k = \sigma_{AB}^2 \frac{N_L}{10^3} \sqrt{\frac{8\pi RT}{\mu}} e^{-E/RT} \text{ (lit.mole}^{-1} \text{ .sec}^{-1} \text{)} \quad (6.42)$$

$$A = \sigma_{AB}^2 \frac{N_L}{10^3} \sqrt{\frac{8\pi RT}{\mu}} \text{ (lit.mole}^{-1} \text{ .sec}^{-1} \text{)} \quad (6.43)$$

Αἱ διαστάσεις τοῦ A συμπίπτουν μέ τήν σταθεράν ταχύτητος. Δι' ἀντίδρασιν πρώτης τάξεως ἡ A ἔχει διαστάσεις sec^{-1} καί διά τοῦτο χαρακτηρίζεται ὡς παράγων συχνότητας. Ἡ τελευταία σχέση ἐπιτρέπει τόν προσδιορισμόν τοῦ A ἐκ τῆς μοριακῆς διαμέτρου (π.χ. ἐκ μετρήσεων τοῦ ἰξώδους).

Εἰς πολλές περιπτώσεις ἀντιδράσεων, κυρίως εἰς ἀντιδράσεις μέ πολυπλοκώτερα μόρια, αἱ εὐρισκόμεναι τιμαί εἶναι αἰσθητῶς μικρότεραι τῶν ὑπολογιζομένων ἐκ τῆς θεωρίας συγκρούσεων. Τοῦτο σημαίνει ὅτι ἕτεροι παράγοντες, ἐκτός τῆς συχνότητας συγκρούσεων καί τῆς ἐνεργείας ἐνεργοποιήσεως, δύνανται νά ἐπηρεάζουν τήν ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως. Οὕτως εἰς-

άγεται ο παράγων πιθανότητας ή στερεοχημικός παράγων, P , ο οποίος, ως έλέγχθη, σχετίζεται με τον προσανατολισμό των αντιδρώντων μορίων. Το γεγονός ότι απαιτείται διά την αντίδρασιν εις βαθμός προσανατολισμού (τάξεως) υποδηλοῖ ότι πρέπει νά υπεισέλθῃ, εις μίαν βαθυτέραν αντιμετώπισιν τοῦ προβλήματος τῆς κινητικῆς τῶν αντιδράσεων, ἡ έννοια τῆς έντροπίας. Εἰς τήν θεωρίαν συγκρούσεων ο παράγων P ἀποτελεῖ μέτρον τῆς ἀποκλίσεως μεταξύ τῶν τιμῶν ἐκ τῆς θεωρίας καί τοῦ πειράματος. Ἡ ἐξίσωσις (6.14), κατά ταῦτα, γράφεται γενικῶς:

$$k = PZ e^{-E/RT} \quad (6.44)$$

Εἰς μερικές ἀντιδράσεις μέ ἀπλᾶ μόρια εὑρέθη ὅτι ἡ τιμή P εἶναι πλησίον τῆς μονάδος, ἐνῶ εἰς ἀντιδράσεις μέ πολύπλοκα μόρια ἡ τιμή τοῦ P εἶναι μικροτέρα τῆς μονάδος κατά πολλές τάξεις μεγέθους.

Δοθέντος ὅτι $Z_{AB} \sim T^{1/2}$ ἡ σταθερά ταχύτητος γράφεται:

$$k = BT^{1/2} e^{-E/RT} \quad (6.45)$$

ὅπου $B = \sigma_{AB}^2 \left(\frac{8\pi R}{\mu} \right)^{1/2} P$, ἦτοι παράγων ἀνεξάρτητος τῆς θερμοκρασίας.

Ἄρα:

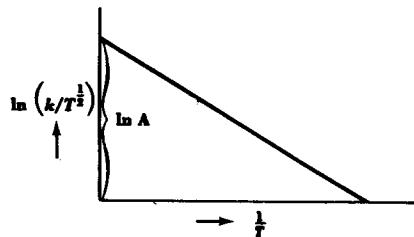
$$\ln k = \ln B + \frac{1}{2} \ln T - \frac{E}{RT} \quad (6.46)$$

καί

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{2} \frac{d \ln T}{dT} + \frac{E}{RT^2} = \left(E + \frac{1}{2} RT \right) / RT^2 \quad (6.47)$$

Εἰς τό διάγραμμα $\ln(k/T^{1/2}) = f(1/T)$ λαμβάνομεν εὐθεῖαν μέ κλίσιν $-E/RT$, σχῆμα (6.6).

Εἰς τήν περίπτωσιν κατά τήν ὁποίαν τό διάγραμμα $\ln(k/T^{1/2}) = f(1/T)$ δέν δίδει εὐθεῖαν, συνάγεται ὅτι, ἐφ' ὅσον θεωροῦμεν τό ὑπόδειγμα τῶν σκληρῶν σφαιρῶν, ο στερεοχημικός παράγων P ἐξαρτᾶται σοβαρῶς ἐκ τῆς θερ-



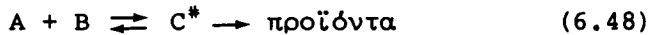
Σχ. 6.6.

μοκρασίας. Είς πολλές αντιδράσεις εύρέθη ότι $1/2 RT \ll E$ και ούτως είς τας περιπτώσεις αυτές δυνάμεθα νά λάβωμεν τήν προσεγγιστικήν σχέσιν

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

6.2.2. Θεωρία τής μεταβατικής καταστάσεως

Ἡ βᾶσις τῆς θεωρίας αὐτῆς, ἡ ὁποία χαρακτηρίζεται καί ὡς θεωρία τοῦ ἐνεργοῦ συμπλόκου ἢ τῶν ἀπολύτων ταχυτήτων, εἶναι ὅτι ὅλαι αἱ χημικαί ἀντιδράσεις λαμβάνουν χώραν διὰ σχηματισμοῦ ἑνός ἐνδιαμέσου ἐνεργοῦ συμπλόκου, τό ὁποῖον θεωρεῖται ὅτι εὐρίσκεται ἐν ἰσορροπίᾳ μετὰ τῶν ἀντιδρώντων, μολονότι ἡ ὅλική χημική ἀντίδρασις εἶναι μὴ ἀντιστρεπτή, κατὰ τό σχῆμα:

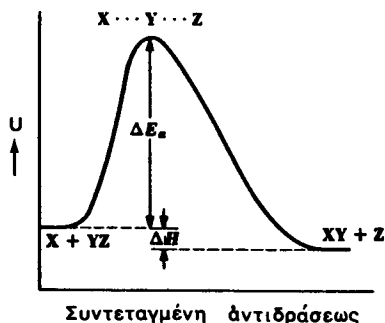


Κατά ταῦτα, ὁ σχηματισμός τῶν προϊόντων δέν ἐπηρεάζεται σοβαρῶς ἀπό τήν ἰσορροπίαν μετὰ τοῦ ἐνεργοῦ συμπλόκου C^* καί τῶν ἀντιδρώντων A καί B .

Ὡς ἤδη ἐλέχθη ἡ μεταβατική κατάστασις ἀντιστοιχεῖ εἰς μεγαλυτέραν ἐνέργειαν ἐναντι τῶν ἀντιδρώντων καί προϊόντων τῆς ἀντιδράσεως, καί δημιουργεῖ ἕν φράγμα δυναμικῆς ἐνεργείας μετὰ τῆς τελικῆς καί ἀρχικῆς καταστάσεως. Πρέπει νά τονισθῇ ὅτι τό ἐνεργόν σύμπλοκον (ἢ μεταβατική κατάστασις) δέν εἶναι ἐνδιάμεσον προϊόν. Ἀντιστοιχεῖ ἀπλῶς εἰς μίαν ἰδιαιτέραν ἀπεικόνισιν τοῦ συστήματος κατὰ τήν μετάβασιν αὐτοῦ ἀπό τήν ἀρχικήν εἰς τήν τελικήν κατάστασιν. Ἡ διαφορά μετὰ τῆς ἐνεργείας τοῦ ἐνεργοῦ συμπλόκου καί τῶν ἀντιδρώντων, δι' ἐξώθερμον ἀντίδρασιν, εἶναι τό φράγμα ἐνεργοποιήσεως, τό ὁποῖον ταυτίζεται εἰς τήν περίπτωσιν αὐτήν μέ τήν ἐνέργειαν ἐνεργοποιήσεως διὰ τόν σχηματισμόν τοῦ ἐνεργοῦ συμπλόκου. Ἡ διαφορά μετὰ τῆς ἐνεργείας τῶν προϊόντων καί ἀντιδρώντων ἀποτελεῖ τήν θερμότητα τῆς ἀντιδράσεως, μίαν καθαρῶς θερμοδυναμικήν ἰδιότητα. Δι' ἐνδόθερμον ἀντίδρασιν ἡ ἐνέργεια ἐνεργοποιήσεως εἶναι τό ἄθροισμα τοῦ φράγματος δυναμικῆς ἐνεργείας καί τῆς θερμότητος ἀντιδρά -

σεως, σχήμα (6.7).

“Ας ίδωμεν τήν μορφήν τοῦ φράγματος τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας. θεωρήσωμεν τήν ἀντίδρασιν μεταξύ ἑνός ἀτόμου X καί τοῦ μορίου YZ πρὸς σχηματισμόν τοῦ μορίου XY καί τοῦ ἀτόμου Z, ἡ-τοι:

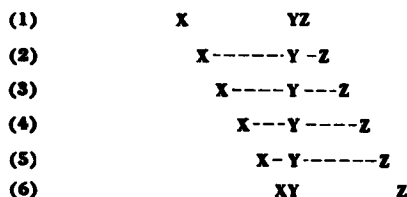


Σχ. 6.7.

Τό άτομον X πρέπει νά προσεγγίση τό μόριον YZ, ν'ἀντιδράσῃ μετ'αυτοῦ καί νά ἐκδιώξῃ τό Z. Ἡ πορεία αὕτη ἐμφαίνεται εἰς τό σχήμα (6.8).

Εἰς τό ἐνδιάμεσον, μεταξύ 2 καί 5, στάδιον ἔχομεν τόν σχηματισμόν ἐνεργοῦ συμπλόκου.

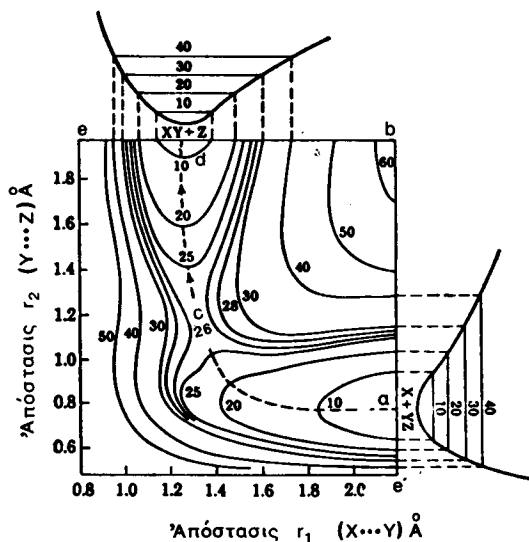
Γενικῶς ἡ πρόοδος μιᾶς τοιαύτης ἀντιδράσεως δύναται νά μελετηθῇ διά συσχετισμοῦ πρὸς ἕν διάγραμμα δυναμικῆς ἐνεργείας, εἰς τό ὁποῖον ἡ δυναμική ἐνέργεια τοῦ τριατομικοῦ τούτου συστήματος καθορίζεται συναρτήσῃ



Σχ. 6.8.

τῆς σχετικῆς ἀποστάσεως τῶν τριῶν ἀτόμων. Διά τήν γραφικήν παράστασιν τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας τοῦ συστήματος, συναρτήσῃ τῶν τριῶν τούτων μεταβλητῶν, ἀπαιτεῖται χῶρος τεσσάρων διαστάσεων. Μία τοιαύτη ἀπεικόνισις εἶναι δυσχερῆς καί ὡς ἐκ τούτου περιοριζόμεθα εἰς δύο συντεταγμένας, ὑποθέτοντες ὅτι τά άτομα εὐρίσκονται ἐπὶ εὐθείας γραμμῆς. Ἡ τοιαύτη ἐπιλογή, ὡς ἐδείχθη ὑπό τοῦ London, ἀντιστοιχεῖ εἰς τήν μικροτέραν ἐνέργειαν ἐνεργοποιήσεως καί συνεπῶς εἰς τήν πλέον εὐνοϊκὴν συνθήκην διά τήν ἀντίδρασιν. Ὑπὸ τόν περιορισμόν τοῦτον αἱ δύο συντεταγμένοι δύνανται νά εἶναι αἱ ἀποστάσεις R_{X-Y} καί R_{Y-Z} . Ἡ ἐπιφάνεια τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας τοῦ συστήματος προκύπτει ἐκ τῆς γραφικῆς παραστάσεως τῆς U_{XYZ} ἐναντι τῶν δύο συντεταγμένων R_{X-Y} καί R_{Y-Z} . Ἡ τοιαύτη παρά-

στασις επί τριῶν διαστάσεων ἀντικαθίσταται δι' ἀπεικονίσεως τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας διὰ ἰσοενεργειακῶν καμπυλῶν ἐπὶ τοῦ ἐπιπέδου τῶν δύο ἀποστάσεων, ὡς εἰς τὸ σχῆμα (6.9).

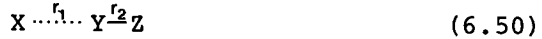


Σχ. 6.9.

Ὑποθέτομεν ὅτι μέχρις ὅτου τὸ X προσεγγίσει τὸ Y, εἰς ἀπόστασιν ἴσην περίπου πρὸς τὴν ἀπόστασιν τοῦ ἐνεργοῦ συμπλόκου, δέν ὑπάρχει ἀντίδρασις μεταξύ X καὶ YZ. Ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτὰς ἀναμένεται ὅτι ἡ ἐνέργεια ἀμφοτέρων, τοῦ X-Y, τοῦ Z εὐρισκομένου εἰς ἀπειρον ἀπόστασιν, καὶ τοῦ Y-Z, τοῦ X εὐρισκομένου ἐπίσης εἰς ἀπειρον ἀπόστασιν, ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν συνάρτησιν Morse. Δηλαδή ὅταν τὸ εἰσερχόμενον ἢ ἀπερχόμενον εἶδος εὐρίσκεται εἰς ἀπειρον ἀπόστασιν, τὸ σύστημα συμπεριφέρεται ὡς ἀπλοῦν XY ἢ YZ μόριον. Εἰς ἐνδιάμεσον ἀπόστασιν, κατὰ τὴν ὁποίαν οὔτε τὸ X οὔτε τὸ Z εὐρίσκονται εἰς ἀπειρον ἀπόστασιν, ἡ ἐνέργεια τοῦ συστήματος πρέπει νά παρίσταται δι' ἐνός συνδυασμοῦ τῶν δύο συναρτήσεων Morse, ὥστε ἡ ἐπιφάνεια δυναμικῆς ἐνεργείας (ἰσοενεργειακή) νά ἔχη τ' ἀντίστοιχα χαρακτηριστικά.

Τὸ τμήμα εἰς τὸ κάτω δεξιὸν μέρος τοῦ σχήματος παριστᾷ τὴν ἐνέργειαν τῶν ἀντιδρώντων X+YZ, ἐφ' ὅσον τὰ Y καὶ Z

εϋρίσκονται εἰς τὴν κανονικὴν των ἀπόστασιν (ἀπόστασιν ἰσορροπίας) ἐνῶ τὸ X εϋρίσκεται μακρὰν τοῦ Y, ἤτοι r_2 εἶναι μικρὸν καὶ r_1 μεγάλο.

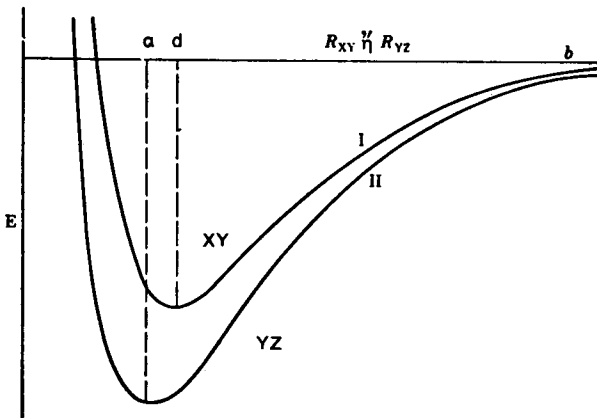


Ἡ ὡς ἄνω κατάστασις χημικῶς γράφεται: $X + YZ$ (σημεῖον α) καὶ ἡ δυναμικὴ ἐνέργεια αὐτῆς εἶναι ἐλαχίστη.

Ἡ τελικὴ κατάστασις, μέ r_1 μικρὸν καὶ r_2 μεγάλο, ἤτοι:



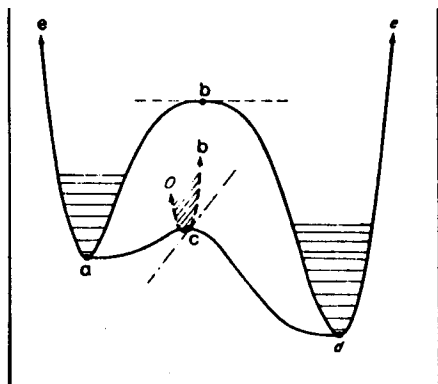
ἀντιστοιχοῦσα, χημικῶς, εἰς τὴν βασικὴν κατάστασιν τῶν προϊόντων $XY+Z$, παρίσταται εἰς τὸ ἄνω ἄριστερόν μέρος τοῦ διαγράμματος (σημεῖον d). Τὸ σημεῖον b παρίσταται κατάστασιν τῆς πλήρους διασπάσεως τοῦ συστήματος $X+Y+Z$ εἰς ἄτομα. Ἡ περιοχὴ περὶ τὸ b εἶναι ἐπίπεδος, καθ' ὅσον ἡ ἐνέργεια τοῦ συστήματος τῶν τριῶν ἀτόμων εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς θέσεως αὐτῶν, διότι ταῦτα εϋρίσκονται ἐπαρκῶς ἀπομεμακρυσμένα μεταξὺ των. Τομὴ κάθετος ἐπὶ τοῦ ἐπιπέδου τοῦ χάρτου διερχομένη διὰ τῆς εὐθείας α-b δίδει τὴν καμπύλην I τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας διατομικοῦ μορίου YZ , εἰς τὸ σχῆμα (6.10), καθ' ὅσον τὸ X εϋρίσκεται μακρὰν τοῦ YZ καὶ ἐπομένως ἡ ἐνέργεια ἐξαρτᾶται



Σχ. 6. 10.

ἐκ τῆς ἀποστάσεως R_{YZ} . Ὅμοίως ἡ ἀντίστοιχος τομὴ, διερχο -

μένη διά τῆς εὐθείας $a-b$, δίδει ἀντιστοίχως τὴν καμπύλην τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας τοῦ μορίου XY , καθ' ὅσον τὸ Z εὐρίσκεται μακρὰν τοῦ XY , καὶ συνεπῶς ἡ ἐνέργεια ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς ἀποστάσεως R_{XY} . Εἰς τὸ σχῆμα ὑπετέθη ὅτι ἡ ἐνέργεια διασπάσεως τοῦ XY εἶναι μεγαλύτερα τῆς ἀντιστοίχου τοῦ YZ . Ἡ ἐνέργεια δὲν θὰ μεταβληθῇ ταχέως μετὰ τῆς ἀποστάσεως R_{XY} εἰς γειτονικὰς θέσεις τῆς $a-b$, οὔτε μετὰ τῆς ἀποστάσεως R_{YZ} εἰς γειτονικὰς θέσεις τῆς $b-d$, καθ' ὅσον αἱ μεταβολαὶ αὐταὶ ἀντιστοιχοῦν εἰς κίνησιν τῶν ἀτόμων Z ἢ X τὰ ὁποῖα ἤδη εὐρίσκονται μακρὰν τοῦ μορίου. Συνεπῶς θὰ ἔχωμεν εἰς τὸ ἄνω ἀριστερὸν καὶ κάτω δεξιὸν τμῆμα τῶν ἰσοενεργειακῶν καμπυλῶν "κοιλιάδας" δυναμικῆς ἐνεργείας καὶ εἰς τὴν περιοχὴν b "ὀροπέδιον" μεγάλης ἐνεργείας. Αἱ δύο ὡς ἄνω καμπύλαι Morse ἀποδίδονται εἰς τὸ σχῆμα (6.11).



Σχ. 6.11.

Εἶναι προφανές ὅτι, κατὰ τὴν πορείαν τῆς ἀντιδράσεως $X+YZ = XY+Z$, πρέπει τὸ σύστημα νὰ διέλθῃ ἐκ τοῦ κάτω δεξιοῦ μέρους τοῦ σχήματος εἰς τὸ ἄνω ἀριστερὸν τοιοῦτον. Ἡ ἀτραπὸς ἡ ὁποία ἀπαιτεῖ τὴν ἐλαχίστην ἐνέργειαν παρίσταται διὰ διακεκομμένης γραμμῆς. Ἀκολουθοῦντες τὴν ἀτραπὸν τῆς ἀντιδράσεως δυνάμεθα νὰ ἔχωμεν μίαν ἐνδειξὴν τῆς σχε-

τικῆς θέσεως τριῶν ἀτόμων κατὰ τὴν πορείαν τῆς ἀντιδράσεως. Κατὰ τὴν προσέγγισιν τοῦ X εἰς τὸ μόριον YZ , ἡ ἀπόστασις μεταξύ Y καὶ Z δέν ἐπηρεάζεται αἰσθητῶς. Τὸ X κατὰ τὴν προσέγγισιν ὑφίσταται ἄπωσιν καὶ ἐπιβραδύνεται. Ἐπομένως ἡ δυναμικὴ ἐνέργεια τοῦ συστήματος αὐξάνει. Ἡ ἄπωσις αὕτη εἶναι ὑπεύθυνος διὰ τὴν ἐνέργειαν ἐνεργοποιήσεως. Ἄνευ αὐτῆς ὄλαι αἱ ἐξώθερμοι ἀντιδράσεις θὰ εἶχον μηδενικὴν ἢ μικρὰν ἐνέργειαν ἐνεργοποιήσεως καὶ θὰ ἦσαν λίαν ταχεῖαι μὴ δυνάμεναι νὰ μετρηθοῦν. Ἡ ἄπωσις προκαλεῖται ἐκ τῆς ἀλληλεπιδράσεως τῶν ἠλεκτρονιακῶν στιβάδων καὶ τῆς ἀπώσεως τῶν πυρήνων κατὰ τὴν προσέγγισιν. Ὅσον ὅμως τὸ ἄτομον X προσεγγίζει περισσότερον τὸ μόριον YZ , ἡ ἀπόστασις μεταξύ τῶν Y καὶ Z αὐξάνει μέχρις οὗ σχηματισθῆ τὸ ἐνεργὸν σύμπλοκον $X \cdots Y \cdots Z$ εἰς τὸ σημεῖον c , τὸ ὁποῖον ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν μεγίστην δυναμικὴν ἐνέργειαν τῆς ἀτραποῦ, ὅτε ἡ ἀπόστασις μεταξύ X καὶ Y εἶναι συγκρίσιμος πρὸς τὴν ἀπόστασιν μεταξύ Y καὶ Z , οὕτως ὥστε τὸ Y δύναται νὰ συνενωθῆ εἴτε μετὰ τοῦ X εἴτε μετὰ τοῦ Z . Ἐάν συνενωθῆ μετὰ τοῦ X , λαμβάνει χώραν ἡ ἀντίδρασις.

Ἐπίσης ἡ μεταβολὴ τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας κατὰ μήκος τῆς διακεκομμένης γραμμῆς, ἡ ὁποία καλεῖται συντεταγμένη τῆς ἀντιδράσεως, παρίσταται εἰς τὸ σχῆμα (6.7).

Κατὰ τὴν μετάβασιν ἐκ τῆς ἀρχικῆς εἰς τὴν τελικὴν κατάστασιν, ἡ δυναμικὴ ἐνέργεια κατ'ἀρχὰς αὐξάνει, φθάνει ἐν μέγιστον καὶ μετὰ ταῦτα ἐλαττοῦται. Ἡ ἀπόστασις ΔE_a ἀποτελεῖ μέτρον τῆς ἐνεργείας ἐνεργοποιήσεως.

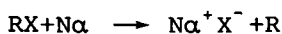
Ἐπανερχόμενοι εἰς τὸ σχῆμα (6.11) παρατηροῦμεν ὅτι ἡ acd παριστᾷ τὴν ἀτραπὸν τῆς ἐλαχίστης δυναμικῆς ἐνεργείας μεταξύ ἀντιδρώντων καὶ προϊόντων. Τὸ σημεῖον c κείμενον εἰς τὸ μέγιστον τῆς ἀτραποῦ μεταξύ τῶν δύο κοιλάδων, ἀποτελεῖ τὴν μεταβατικὴν κατάστασιν. Εἶναι ἡ πλέον πιθανὴ ἀπεικόνισις ἀλλὰ καὶ ὄχι ἡ μοναδική. Τὸ σχῆμα δεικνύει πόσον εὐκολώτερον ὁδεύει ἡ ἀντίδρασις διὰ μέσου τοῦ ἐνεργοῦ συμπλόκου c ἢ διὰ μέσου τοῦ b , τὸ ὁποῖον ἀντιστοιχεῖ εἰς πλήρη διάσπασιν εἰς ἄτομα. Ἡ καμπύλη ocb δεικνύει ὅτι τὸ c ἀντιστοιχεῖ, ταυτοχρόνως, εἰς ἐλάχιστον δυναμικῆς ἐνεργείας κα-

θέτως πρὸς τὴν συντεταγμένην ἀντιδράσεως.

Ὁ κύριος σκοπὸς τῆς κατασκευῆς ἐπιφανειῶν δυναμικῆς ἐνεργείας εἶναι ὁ ὑπολογισμὸς τῆς ἐνεργείας ἐνεργοποιήσεως δεδομένης ἀντιδράσεως.

Ὁ ὑπολογισμὸς ὁμῶς τῶν ἐπιφανειῶν δυναμικῆς ἐνεργείας εἶναι ἐξαιρετικῶς δύσκολος, καὶ δι' ἀντιδράσεις μὲ περισσότερα τῶν τριῶν ἀτόμων σχεδὸν ἀδύνατος. Εἰς ὠρισμένας περιπτώσεις εἶναι δυνατὴ μία προσεγγιστικὴ λύσις, διὰ τῆς θεωρήσεως μέρους ἢ μερῶν τοῦ ἀντιδρῶντος μορίου ὡς ἀπλοῦ ἀτόμου, τὸ ὁποῖον δέν μεταβάλλεται κατὰ τὴν ἀντίδρασιν.

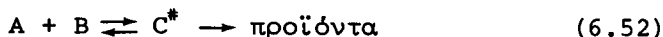
Ἐπὶ παραδείγματι δυνάμεθα νὰ μελετήσωμεν τὴν ἀντίδρασιν



θεωροῦντες τὴν ἀλκυλομάδα ὡς ἀπλοῦν ἄτομον καὶ τὸ ἐνεργὸν σύμπλοκον $Na^+ \cdots X^- \cdots R$ ὡς εὐθύγραμμον. Ἄλλ' ἀκόμη καὶ εἰς πολὺ ἀπλᾶς περιπτώσεις ὁ ὑπολογισμὸς τῆς ἐπιφανείας δυναμικῆς ἐνεργείας γίνεται διὰ δραστικῶν προσεγγίσεων. Τὸ κύριον χαρακτηριστικὸν τῶν ἀνωτέρω εἶναι ἡ σαφὴς φυσικὴ εἰκὼν τὴν ὁποίαν δίδουν. Ἡ θεωρία τῆς μεταβατικῆς καταστάσεως δύναται νὰ μελετηθῇ εἰς τρία στάδια: 1) τὴν κατασκευὴν τῶν ἐπιφανειῶν δυναμικῆς ἐνεργείας ἐκ τῶν ὁποίων, κατ' ἀρχὴν, δύναται νὰ ὑπολογισθῇ ἡ ἐνέργεια ἐνεργοποιήσεως 2) τὴν διατύπωσιν τῆς ἐξισώσεως τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως διὰ τῆς στατιστικῆς μηχανικῆς καὶ 3) τὴν διατύπωσιν τῆς σταθερᾶς ταχύτητος καὶ παράγοντος συχνότητος τῆς ἀντιδράσεως, συναρτήσει τῶν θερμοδυναμικῶν καταστατικῶν συναρτήσεων αἱ ὁποῖαι χαρακτηρίζουν τὸ ἐνεργὸν σύμπλοκον καὶ τὰ ἀντιδρῶντα.

6.2.3. Στατιστικὸς ὑπολογισμὸς τῆς ἐξισώσεως ταχύτητος ἀντιδράσεων

θεωρήσωμεν τὴν γενικὴν ἀντίδρασιν



ἔχοντες ὑπ' ὄψιν τὸ σχῆμα (6.7), τὸ ὁποῖον δίδει τὴν μεταβο-

λήν τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας τοῦ συστήματος συναρτήσῃ τῆς συντεταγμένης τῆς ἀντιδράσεως.

θεωροῦμεν ὅτι τὸ ἐνεργὸν σύμπλοκον $C^\#$: α) εὐρίσκεται εἰς τὸ μέγιστον τῆς καμπύλης τοῦ φράγματος δυναμικοῦ, β) εὐρίσκεται ἐν ἰσορροπία μετὰ τῶν ἀντιδρώντων A καὶ B , γ) Ὁ σχηματισμὸς τῶν προϊόντων δέν ἐπηρεάζει σοβαρῶς τὴν ἰσορροπίαν, καὶ δ) τὸ ἐνεργὸν σύμπλοκον ἔχει ὅλας τὰς ἰδιότητες ἐνός κανονικοῦ μορίου, ἐκτός τοῦ ὅτι εἷς δονητικὸς βαθμὸς ἐλευθερίας, ἐκ τῶν συνολικῶν $3N$, μετετρέπη εἰς μεταφορικὸν βαθμὸν ἐλευθερίας.

Ὁ βαθμὸς αὐτὸς ἐλευθερίας, διὰ τὴν κίνησιν ἀπὸ τὴν μίαν πλευράν τοῦ φράγματος δυναμικοῦ εἰς τὴν ἄλλην, περιορίζεται ἐντός τῆς ἀποστάσεως δ , ἡ ὁποία καθορίζει τὴν περιοχὴν ὑπάρξεως τοῦ ἐνεργοῦ συμπλόκου, ἤτοι τὴν μεταβατικὴν κατάστασιν.

Ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως δίδεται ἐκ τῆς συγκεντρώσεως ἰσορροπίας τῶν ἐνεργῶν συμπλόκων, $C^\#$, καὶ τῆς συχνότητος μετὰ τῆς ὁποίας ταῦτα διέρχονται τὸ φράγμα δυναμικοῦ. Ἡ συχνότης μετὰ τῆς ὁποίας τὰ ἐνεργὰ σύμπλοκα διασχίζουσιν τὸ φράγμα δυναμικοῦ εἶναι:

$$v = \frac{1}{\tau} = \frac{\bar{v}}{\delta} \quad (6.53)$$

ὅπου \bar{v} εἶναι ἡ μέση ταχύτης τοῦ συμπλόκου μετὰ τῆς ὁποίας διασχίζει τὸ φράγμα δυναμικοῦ καὶ τ ὁ χρόνος διασχίσεως τοῦ φράγματος. Ἄρα:

$$\begin{aligned} \text{ταχύτης ἀντιδράσεως} &= (\text{συγκέντρωσις συμπλόκου}) \cdot (\text{συχνότης}) \\ &= [C^\#] \frac{\bar{v}}{\delta} \end{aligned} \quad (6.54)$$

Ἡ μέση ταχύτης, \bar{v} , τῶν ἐνεργῶν συμπλόκων, μετὰ τῆς ὁποίας αὐτὰ κινοῦνται κατὰ μῆκος τῆς συντεταγμένης τῆς ἀντιδράσεως, δηλαδὴ κατὰ τὴν διεύθυνσιν τῆς διασπάσεως αὐτῶν, εὐρίσκεται, κατὰ τὰ γνωστὰ, ἴση πρὸς:

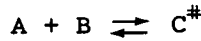
$$\begin{aligned}\bar{v} &= \int_0^{\infty} v f(v) dv = \int_0^{\infty} v \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{m^* v^2}{2kT}} dv \\ &= \left(\frac{kT}{2\pi m^*} \right)^{1/2}\end{aligned}\quad (6.55)$$

$m^* = m_A + m_B$ είναι η μάζα του ένεργου συμπλόκου.

Άρα η εξίσωσις (6.54) γράφεται:

$$\text{Ταχύτης} = [C^*] \left(\frac{kT}{2\pi m^*} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta} \quad (6.56)$$

Έκ της ίσορροπίας



έχομεν:

$$K^* = \frac{[C^*]}{[A][B]} \quad (6.57)$$

καί άρα:

$$[C^*] = K^* [A][B] \quad (6.58)$$

Αντικαθιστώντες τήν τιμήν ταύτην C^* εις τήν εξίσωσιν (6.56) λαμβάνομεν:

$$\text{ταχύτης αντίδρασεως} = \frac{K^*}{\delta} \left(\frac{kT}{2\pi m^*} \right)^{1/2} [A][B] \quad (6.59)$$

Η ταχύτης όμως αντίδρασεως δίδεται, κατά τά γνωστά, έκ της σχέσεως:

$$\text{ταχύτης αντίδρασεως} = k_r [A][B] \quad (6.60)$$

όπου k_r ή σταθερά ταχύτητος της αντίδρασεως.

Έκ των δύο τούτων εξισώσεων λαμβάνομεν:

$$k_r = \frac{K^*}{\delta} \left(\frac{kT}{2\pi m^*} \right)^{1/2} \quad (6.61)$$

Τό επόμενον βήμα είναι νά έκφράσωμεν τήν σταθεράν ίσορροπίας K^* διά των συναρτήσεων καταμερισμού. Αύτη δίδεται, κατά τά γνωστά, υπό της σχέσεως:

$$K^* = \frac{f_{\#}^0}{f_A^0 f_B^0} e^{-\Delta E_0^*/RT} = \frac{f_{\#}^0}{f_A^0 f_B^0} e^{-E_0^*/RT} \quad (6.62)$$

όπου αι συναρτήσεις καταμερισμού $f_{\#}^0, f_A^0, f_B^0$ αναφέρονται εις την μονάδα όγκου και ΔE_0^* είναι η διαφορά μεταξύ της ενεργείας της θεμελιώδους στάθμης, κατά γραμμομόριον, του ενεργοϋ συμπλόκου και τών αντιδρώντων, εύρισκομένων επίσης εις την θεμελιώδη στάθμην.

Άρα η ΔE_0^* είναι η ενέργεια ενεργοποίησης E_0^* διά την διεργασίαν αυτήν.

Κατά συνέπειαν η έξίσωσις (6.61) καθίσταται:

$$k_r = \frac{f_{\#}^0}{f_A^0 f_B^0} \left(\frac{kT}{2\pi m^*} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta} e^{-E_0^*/RT} \quad (6.63)$$

Ήδη, λαμβάνοντες υπ' όψιν την παραδοχήν ότι εις τό ενεργόν σύμπλοκον εις δονητικός βαθμός έλευθερίας μετετράπη εις μεταφορικόν τοιούτον, θά έχωμεν:

$$f_{\#}^0 = f_{\#} \frac{(2\pi m^* kT)^{1/2}}{h} \delta \quad (6.64)$$

όπου $f_{\#}$ είναι πλέον η συνάρτησις καταμερισμού του ενεργοϋ συμπλόκου μέ $3N-1$ βαθμούς έλευθερίας. Αντικαθιστώντες την σχέσιν αυτήν εις την έξίσωσιν (6.63) λαμβάνομεν:

$$\begin{aligned} k_r &= \frac{f_{\#}}{f_A^0 f_B^0} \frac{(2\pi m^* kT)^{1/2}}{h} \delta \left(\frac{kT}{2\pi m^*} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta} e^{-E_0^*/RT} \\ &= \frac{kT}{h} \frac{f_{\#}}{f_A^0 f_B^0} e^{-E_0^*/RT} \end{aligned} \quad (6.65)$$

Εις τούς άνωτέρω ύπολογισμούς ύπετέθη ότι όλα τά ενεργά σύμπλοκα, διαπερόντα τό φράγμα δυναμικού, ύφίστανται διάσπασιν πρός προϊόντα. Έν τούτοις όμως, διά διαφόρους λόγους, ύφίσταται η δυνατότης ώστε μερικά έξ αύτών νά επιστρέψουν πρός την άρχικήν κατάστασιν. Ός έκ τούτου παρίσταται ανάγκη όπως είσαχθη εις την έξίσωσιν (6.65) εις διορθωτικός παράγων, ο συντελεστής διαπερατότητος κ , ο όποιος εκφράζει την πιθανότητα διασπάσεως του ενεργοϋ συμπλόκου πρός προϊόν-

τα. Ὁ συντελεστής κ δύναται νά ὑπολογισθῆ ἐκ τῆς ἐπιφανείας δυναμικῆς ἐνεργείας καί συνήθως ἔχει τιμὰς πλησίον τῆς μονάδος. Εἰς ἀντιδράσεις τῆς μορφῆς $2A \rightarrow A_2$, ὁ συντελεστής κ ἔχει τιμὰς πλησίον τοῦ μηδενός.

Ἐπίσης ὠρισμέναί μονομοριακαί ἀντιδράσεις ἔχουν μερικὰς ἀπηγορευμένας μεταπτώσεις ἀπό μίαν ἠλεκτρονιακὴν κατάστασιν εἰς ἑτέραν, καί ὁ κ ἔχει τιμὰς μικροτέρας τῆς μονάδος.

Ἐξ ἄλλου εἶναι δυνατὴ τιμὴ τοῦ κ μεγαλυτέρα τῆς μονάδος.

Ἡ περίπτωσις αὐτὴ ἀντιστοιχεῖ εἰς τὸ φαινόμενον τῆς σήραγος, κατὰ τὴν ὁποίαν τὸ σύστημα δέν διέρχεται διὰ τοῦ μεγίστου τοῦ φράγματος τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας, ἀλλὰ διὰ μέσου αὐτοῦ.

Ἡ περίπτωσις αὐτὴ παρατηρεῖται κυρίως εἰς ἀντιδράσεις μεταφορᾶς ἠλεκτρονίων καί ὄχι εἰς συνήθεις χημικὰς ἀντιδράσεις διασπάσεως χημικῶν δεσμῶν.

Βάσει τῶν ἀνωτέρω ἡ ἐξίσωσις (6.65) γράφεται:

$$k_r = \kappa \frac{kT}{h} \frac{f_{\#}}{f_A^0 f_B^0} e^{-E_{\#}^*/RT} \quad (6.66)$$

Ἡ ἐξίσωσις αὐτὴ ἀποτελεῖ τὴν ἔκφρασιν τῆς σταθερᾶς ταχύτητος κατὰ τὴν θεωρίαν τῆς μεταβατικῆς καταστάσεως, ὅπου τὸ ἐνεργόν σύμπλοκον, βάσει τῆς διατυπωθείσης ἀντιδράσεως, ὑπετέθη ὡς ἀποτελούμενον ἐκ δύο μορίων, A καί B .

Εἰς τὴν γενικὴν περίπτωσιν ἐνεργοῦ συμπλόκου ἐκ n μορίων ἡ ταχύτης θά εἶναι ἀνάλογος τοῦ γινομένου n συγκεντρώσεων. Τὸ πρόβλημα, συνεπῶς, τοῦ ὑπολογισμοῦ τῶν ταχυτήτων τῶν ἀντιδράσεων ἀνάγεται εἰς τὸν ὑπολογισμόν τῶν συναρτήσεων καταμερισμοῦ τῶν κανονικῶν μορίων καί τοῦ ἐνεργοῦ συμπλόκου.

Ὁ προσδιορισμὸς τῶν μοριακῶν σταθερῶν (ροπή ἀδρανείας, συχνότης δονήσεως) τῶν κανονικῶν μορίων, π.χ. τῶν A καί B , ἐπιτυγχάνεται διὰ φασματοσκοπικῶν μετρήσεων. Ἡ δομὴ ὅμως τοῦ ἐνεργοῦ συμπλόκου (ὡς αἱ ἀποστάσεις τῶν δεσμῶν, γωνίαι κλπ.), δέν εἶναι ἐπακριβῶς γνωστὴ. Συνήθως χρησιμοποιοῦνται ὠρισμέναί προσεγγιστικαί σχέσεις, αἱ ὁποῖαι εἶναι λίαν ἱκανοποιητικαί εἰς ἀπλὰς περιπτώσεις, λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν

της πολυπλοκότητας του προβλήματος.

Ός προς τό μήκος δ , δύναται νά λεχθῆ ὅτι τοῦτο εἶναι αὐθαίρετον. Ἡ σχέσηις ἡ ὁποία παρέχει τό δ δίδεται ὑπό τῆς ἐξισώσεως

$$f_*^0 = f_* \frac{(2\pi m^* kT)^{1/2}}{h} \delta \quad (6.64)$$

Εἰς τήν περίπτωσιν κατά τήν ὁποίαν ἐπιλέξομεν τό δ , ὥστε

$$\delta = \frac{h}{(2\pi m^* kT)^{1/2}} \quad (6.67)$$

θά ἔχωμεν:

$$f_*^0 = f_* \quad (6.68)$$

Ἐπομένως ἡ τιμή τοῦ δ , διὰ νά καταστοῦν αἱ δύο συναρτήσεις καταμερισμοῦ ἴσαι, ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς μάξης τοῦ συμπλόκου καί τῆς θερμοκρασίας. Ἐάν ἐπί παραδείγματι ἡ μάζα τοῦ συμπλόκου εἶναι περίπου $16 \cdot 10^{-23}$ gr καί ἡ θερμοκρασία 300°K , ὑπολογίζεται ἐκ τῆς ἐξισώσεως (6.67) ὅτι $\delta \approx 10^{-9} \text{ cm} = 10^{-1} \text{ \AA}$.

Γενικῶς θεωρεῖται ὅτι εἶναι τῆς τάξεως τοῦ 1 \AA καί σχετίζεται μέ τήν ἐλαχίστην ἀπόστασιν τῶν τριῶν μορίων εἰς τριμοριακάς συγκρούσεις. Εἰς τήν τελικήν ἐξίσωσιν τό δ ἀπηλείφθη.

Δυνάμεθα νά εὐρωμεν τήν ταχύτητα ἀντιδράσεως καί κατ' ἄλλον τρόπον.

Ἐάν τό μόριον A περιέχη N_A άτομα, θά ἔχωμεν $3N_A$ βαθμούς ἐλευθερίας ἐκ τῶν ὁποίων 3 θά εἶναι μεταφορικοί, 3 ἢ 2 θά εἶναι περιστροφικοί καί $3N_A - 6$ ἢ $3N_A - 5$ δονητικοί. Τό αὐτό ἰσχύει καί διὰ τό ἐνεργόν σύμπλοκον τό ὁποῖον συνίσταται ἐκ $N_A + N_B$ ἀτόμων καί τό ὁποῖον ἔχει $3(N_A + N_B) - 5$ ἢ $3(N_A + N_B) - 6$ βαθμούς ἐλευθερίας δονήσεως. Ἐνας ἐκ τῶν βαθμῶν ἐλευθερίας δονήσεως εἶναι λίαν διαφόρου χαρακτήρος τῶν ὑπολοίπων, καθ' ὅσον ἀντιστοιχεῖ εἰς λίαν χαλαράν δόνησιν ἡ ὁποία ὀδηγεῖ εἰς τήν διάσπασιν τοῦ συμπλόκου πρός προϊόντα.

Διὰ τόν βαθμόν τοῦτον τῆς δονήσεως δυνάμεθα νά ἔφαρμόσωμεν τήν συνάρτησιν καταμερισμοῦ $f'_v = (1 - e^{-hv/kT})^{-1}$ διὰ ν πολύ μικρόν, ἤτοι $hn/kT \ll 1$.

Ἐπομένως θά ἔχωμεν:

$$e^{-\frac{h\nu}{kT}} = 1 - \frac{h\nu}{kT} + \frac{1}{2} \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \dots \quad (6.69)$$

καί

$$\frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} \approx \frac{1}{1 - \left(1 - \frac{h\nu}{kT}\right)} = \frac{kT}{h\nu} \quad (6.70)$$

Έκ της σταθεράς ισορροπίας K^* της έξιωσέως (6.62)

$$K^* = \frac{[C^*]}{[A][B]} = \frac{f_{C^*}^0}{f_A^0 f_B^0} e^{-E_0^*/RT}$$

θά έχωμεν:

$$[C^*] = [A][B] \frac{f_{C^*}^0}{f_A^0 f_B^0} e^{-E_0^*/RT} \quad (6.71)$$

Η συνάρτησις καταμερισμού του ένεργου συμπλόκου, $f_{C^*}^0$, δύναται ήδη νά αντικατασταθῆ διά της συναρτήσεως καταμερισμού f_* βάσει της σχέσεως:

$$f_{C^*}^0 = f_* \frac{kT}{h\nu} \quad (6.72)$$

όπου ἡ f_* αναφέρεται ήδη εἰς $3(N_A + N_B) - 6$ βαθμούς έλευθερίας δονήσεως διά γραμμικόν μόριον ἢ $3(N_A + N_B) - 7$ βαθμούς έλευθερίας δονήσεως διά μή γραμμικόν μόριον. Συνεπῶς:

$$[C^*] = [A][B] \frac{kT}{h\nu} \frac{f_*}{f_A^0 f_B^0} e^{-E_0^*/RT} \quad (6.73)$$

Η συχνότης ν εἶναι ἡ συχνότης δονήσεως του ένεργου συμπλόκου εἰς τόν βαθμόν έλευθερίας δονήσεως ὁ ὁποῖος ἀντιστοιχεῖ εἰς τήν διάσπασιν τούτου. Ἄρα τό γινόμενον $\nu[C^*]$ εἶναι ἡ ταχύτης της ἀντιδράσεως:

$$v = \nu[C^*] = [A][B] \frac{kT}{h} \frac{f_*}{f_A^0 f_B^0} e^{-E_0^*/RT} \quad (6.74)$$

Δοθέντος ὅτι ἡ ταχύτης της ἀντιδράσεως παρέχεται καί ὑπό της έξιωσέως

$$v = k_r [A][B]$$

έπεται ὅτι:

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{f_*}{f_A^0 f_B^0} e^{-E_0^*/RT} \quad (6.75)$$

Ἡ ποσότης $\frac{kT}{h}$ ἔχει διαστάσεις συχνότητας καὶ ἡ τιμὴ αὐτῆς εἶναι, εἰς 300^oK, περίπου $6 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1}$. Ἡ παραγωγὴ τῆς σχέσεως (6.75) ἀποτελεῖ τροποποίησιν τῆς προηγουμένης μεθόδου τοῦ Eyring, κατὰ τὴν ὁποίαν ἡ συνάρτησις καταμερισμοῦ τῆς δονήσεως, ἀντιστοιχοῦσα εἰς τὴν συντεταγμένην τῆς διασπάσεως, ἀντικατεστάθη ὑπὸ τῆς συναρτήσεως καταμερισμοῦ τῆς μεταφορικῆς κινήσεως, ἐξίσωσις (6.65). Παρ' ὅλα ταῦτα, αἱ δύο ἐξισώσεις εἶναι αἱ αὐταί. Τοῦτο δέ εἶναι προφανές καθ' ὄσον, εἰς τὴν μίαν περίπτωσιν θεωρεῖται ἡ διάβασις τοῦ φράγματος δυναμικοῦ (διάσπασις) ὡς μία χαλαρὰ δόνησις, εἰς τὴν δευτέραν περίπτωσιν ὡς μεταφορικὴ κίνησις. Ἐάν εἰς ἓν δονούμενον σωματίον ἡ δύναμις ἐπαναφορᾶς ἐλαττοῦται βαθμηδόν πρὸς μηδενικὴν τιμὴν, τότε ἡ δόνησις θά καταστῆ τελικῶς μεταφορὰ. Ἐπομένως καὶ ἡ συνάρτησις καταμερισμοῦ, διὰ λίαν χαλαρὰν δόνησιν, δύναται ν' ἀντικατασταθῇ ὑπὸ τῆς μεταφορικῆς τοιαύτης. Δοθέντος ὅτι δι' ἀμφοτέρας τὰς μεθόδους δεχόμεθα ὠρισμένας προϋποθέσεις, δέν ὑπάρχει λόγος προτιμήσεως τῆς μιᾶς ἢ τῆς ἄλλης διαδικασίας.

Ἐπανερχόμενοι εἰς τὴν ἐξίσωσιν (6.75) παρατηροῦμεν ὅτι αὐτὴ δύναται νὰ γραφῇ ὑπὸ μορφῆν:

$$k_r = \left(\frac{kT}{h} \right) K^* \quad (6.76)$$

ὅπου

$$K^* = \frac{f_{\ddagger}}{f_A^{\ddagger} f_B^{\ddagger}} e^{-E_0^*/RT} \quad (6.77)$$

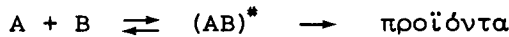
Ἡ ἐξίσωσις (6.75) δηλοῖ ὅτι διὰ στοιχειώδη ἀντίδρασιν, ἡ σταθερὰ ταχύτητος ἰσοῦται πρὸς τὸ γινόμενον τῆς συχνότητος kT/h , ἡ ὁποία μεταβάλλεται μόνον μετὰ τῆς θερμοκρασίας, ἐπὶ τὴν σταθερὰν ἰσορροπίας K^* ἡ ὁποία δύναται νὰ ἐκφρασθῇ εἴτε διὰ τῶν συναρτήσεων καταμερισμοῦ, ὡς ἀνωτέρω, εἴτε διὰ τῶν θερμοδυναμικῶν συναρτήσεων ὡς θά ἴδωμεν περαιτέρω.

6.2.4. Σύγκρισις θεωρίας συγκρούσεων καὶ μεταβατικῆς καταστάσεως

Διὰ νὰ συγκρίνωμεν τὰς δύο θεωρίας πρέπει νὰ ἐφαρμόσωμεν ταύτας εἰς ἓνα τύπον ἀντιδράσεων, διὰ τὸν ὁποῖον ἀμφότεραι δύναται νὰ δώσουν σαφεῖς ἐκφράσεις διὰ τὴν σταθε-

ράν ταχύτητος τών αντίδράσεων τούτων.

Είς τήν θεωρίαν τών συγκρούσεων, ὡς ἔχει ἤδη λεχθῆ, ἐδέχθημεν ὅτι τά ἀντιδρώντα μόρια ἔχουν μόνον μεταφορικούς βαθμούς ἐλευθερίας καί ὄχι περιστροφικούς ἢ δονητικούς τοιούτους. Προσπάθειαι ὅπως εἰσαχθοῦν εἰς τήν θεωρίαν συγκρούσεων καί ἕτεροι βαθμοί ἐλευθερίας προσκρούουν εἰς τήν ἔξαιρετικῶς πολύπλοκον μαθηματικήν ἐπεξεργασίαν. Ἐπομένως, ἀναμένεται νά ἔχωμεν σύμπτωσιν τών δύο θεωριῶν εἰς τήν ἀπλήν περίπτωσιν διμοριακῆς ἀντιδράσεως, ἡ ὁποία εἶναι καί δευτέρας τάξεως, μεταξύ ἀντιδρώντων τά ὁποῖα δέν ἔχουν, ἐκτός τών μεταφορικών, ἑτέρους βαθμούς ἐλευθερίας, ἤτοι μεταξύ ἀτόμων. Διά τήν ἀντίδρασιν π.χ.



ὅπου A καί B εἶναι ἄτομα καί τό ἐνεργόν σύμπλοκον εἶναι δι-ατομικόν μόριον, αἱ συναρτήσεις καταμερισμοῦ τούτων εἶναι:

$$f_A^0 = \frac{(2\pi m_A kT)^{3/2}}{h^3} \quad (6.78)$$

$$f_B^0 = \frac{(2\pi m_B kT)^{3/2}}{h^3} \quad (6.79)$$

$$f_* = \frac{[2\pi(m_A + m_B)kT]^{3/2}}{h^3} \cdot \left(\frac{8\pi^2 I^* kT}{\sigma h^2} \right) \quad (6.80)$$

Αἱ συναρτήσεις καταμερισμοῦ τῆς μεταφορικῆς κινήσεως ἀναφέρονται εἰς τήν μονάδα τοῦ ὄγκου καί $8\pi^2 I^* kT / \sigma h^2$ εἶναι ἡ συναρτήσεις καταμερισμοῦ, f_r , τῆς περιστροφῆς τοῦ διατομικοῦ μορίου $(AB)^*$ μέ ροπήν ἀδρανεῖας $I^* = \mu \sigma_{AB}^2$. Ἡ σταθερά ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως ἐκ τῆς ἐξισώσεως (6.75), εἶναι:

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{f_*}{f_A^0 f_B^0} e^{-E_0^*/RT}$$

εἴτε

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{[2\pi(m_A + m_B)kT]^{3/2}}{h^3} \frac{8\pi^2 I^* kT}{\sigma h^2}}{\frac{(2\pi m_A kT)^{3/2}}{h^3} \frac{(2\pi m_B kT)^{3/2}}{h^3}} e^{-E_0^*/RT}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{kT}{h} \frac{\frac{[2\pi(m_A+m_B)kT]^{3/2}}{h^3}}{\frac{(2\pi m_A kT)^{3/2}}{h^3}} \frac{\frac{8\pi^2 m_A m_B}{m_A+m_B} \frac{kT}{\sigma h^2} \sigma_{AB}^2}{\frac{(2\pi m_B kT)^{3/2}}{h^3}} e^{-E_0^*/RT} \\
 &= \sigma_{AB}^2 \left(\frac{8\pi kT}{\mu} \right)^{1/2} e^{-E_0^*/RT} \quad (6.81)
 \end{aligned}$$

ή όποία εΐναι όμοία μέ τήν έξίσωσιν (6.38) τής θεωρίας συγκρούσεων, εάν ό παράγων πιθανότητας $P=1$, καί εάν ή ένδοπυρηνική άπόστασις σ_{AB} , εις τό σύμπλοκον, θεωρηθΐ ίση πρός τήν διάμετρον συγκρούσεων, ήτοι εάν δεχθώμεν τό ύπόδειγμα μορίων ώς σκληρών σφαιρών. Είς τήν ώς άνω έξίσωσιν παρελήφθη ό άριθμός συμμετρίας σ πρός άπλοποίησην. Είς τήν έξίσωσιν (6.80) δέν έμφανίζεται συνάρτησις καταμερισμοΰ, f_v , διά τήν δόνησιν τοΰ συμπλόκου $(AB)^*$, καθ' όσον ή δόνησις αύτοΰ άντεκατεστάθη ύπό μιΐς μεταφορικής κινήσεως ή συνάρτησις καταμερισμοΰ, f_{tr} , τής όποίας έχει συνδυασθΐ μετά τής $(kT/2\pi m^*)^{1/2}$ τής έξισώσεως (6.65), διά νά δώση τόν παράγοντα kT/h .

Αί συναρτήσεις καταμερισμοΰ, εάν ληφθΐ ύπ' όψιν ή παράλειψις αύτή τής δονήσεως, θά εΐναι:

$$f_A^0 = f_B^0 = f_{tr}^3$$

καί

$$f_* = f_{tr}^3 f_r^2$$

Έπομένως δυνάμεθα νά γράψωμεν διά τήν ώς άνω αντίδρασιν:

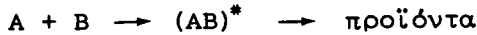
$$k_{r(col)} = \frac{kT}{h} \frac{f_r^2}{f_{tr}^3} e^{-E_0^*/RT} \quad (6.82)$$

Συγκρίνοντες τήν σχέσηιν αύτήν μέ τόν παράγοντα συχνότητας A τοΰ Arrhenius εύρίσκομεν:

$$A = \frac{kT}{h} \frac{f_r^2}{f_{tr}^3} \quad (6.83)$$

Ή άνωτέρω σχέσις εΐναι ένδιαφέρουσα, καθ' όσον ό παράγων συχνότητας, εις τήν θεωρίαν τής μεταβατικής καταστάσεως, άποκτΐ πλέον ρεαλιστικήν σημασίαν, ώς σχετιζόμενος μέ τήν μοριακήν δομήν τοΰ ένεργοΰ συμπλόκου, ώς τών άποστάσεων δεσμών κλπ.

Εάν, αντί ατόμων, έχουμε μή εϋθύγραμμο πολυατομικά μόρια A και B αποτελούμενα εκ N_A και N_B ατόμων αντίστοιχως, τότε διά τήν αντίδρασιν:



θά έχουμε τήν αϋτήν εξίσωσιν

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{f_*}{f_A^0 f_B^0} e^{-E_0^*/RT}$$

Είς τήν εξίσωσιν αϋτήν πρέπει ν' αντικαταστήσωμεν τās συναρτήσεις καταμερισμοϋ ὡς ἐξῆς:

$$f_A^0 = f_{tr}^3 f_r^3 f_v^{3N_A-6}$$

$$f_B^0 = f_{tr}^3 f_r^3 f_v^{3N_B-6}$$

$$f_* = f_{tr}^3 f_r^3 f_v^{3(N_A+N_B)-7} \quad (6.84)$$

Είς τήν τελευταίαν εξίσωσιν τό ἐνεργόν σύμπλοκον ἔχει ἓνα βαθμόν ἐλευθερίας ὀλιγώτερον τοϋ κανονικοϋ μορίου, τό ὁποῖον ἔχει N_A+N_B ἄτομα, καθ' ὅσον μετετρέπη εἰς μεταφορικόν βαθμόν ἐλευθερίας, ἡ συνάρτησις καταμερισμοϋ τοϋ ὁποῖου ἐνεσωματώθη εἰς τήν τελικήν ἐκφρασιν kT/h . Εἰσάγοντες τās ἀντιστοιχοϋσιν συναρτήσεις καταμερισμοϋ εἰς τήν εξίσωσιν τῆς σταθερᾶς ταχύτητος εϋρίσκομεν:

$$\begin{aligned} k_r &= \frac{kT}{h} \frac{f_v^5}{f_{tr}^3 f_r^3} e^{-E_0^*/RT} \\ &= \left[\frac{kT}{h} \frac{f_r^2}{f_{tr}^3} e^{-E_0^*/RT} \right] \left(\frac{f_v}{f_r} \right)^5 \quad (6.85) \end{aligned}$$

Διά τήν αντίδρασιν μεταξύ δύο ατόμων $A + B \rightleftharpoons (AB)^*$, ὡς εἶδομεν, ἔχομεν τήν εξίσωσιν (6.82)

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{f_f^2}{f_{tr}^3} e^{-E_0^*/RT}$$

Συγκρίνοντας τās δύο εξισώσεις (6.82) και (6.85) εύρισκομεν ότι ή σταθερά ταχύτητος πολυατομικών μορίων διαφέρει τής αντίστοιχου σταθεράς, τής αναφερομένης είς άπλά άτομα, κατά παράγοντα $(f_v/f_r)^5$. Η θεωρία τών συγκρούσεων, θεωρούσα τά μόρια ώς σκληράς σφαίρας, είναι λανθασμένη κατά τόν παράγοντα αυτόν.

Επομένως έχομεν:

$$\frac{k_r}{k_{r(\text{col})}} = \left(\frac{f_v}{f_r}\right)^5 \quad (6.86)$$

Είς τήν περίπτωσιν αυτήν, ό στερεοχημικός παράγων ή παράγον πιθανότητας P τής εξίσωσης (6.44) συμπίπτει μέ τόν λόγον

$$P = \left(\frac{f_v}{f_r}\right)^5$$

Επειδή συνήθως είναι: $f_v \approx 1$, και $f_r \approx 10^1 - 10^2$, έπεται ότι

$$P = \left(\frac{f_v}{f_r}\right)^5 \approx 10^{-5} \text{ ή } 10^{-10}$$

τιμή ή οποία είναι λίαν μικρά.

Δι'όλιγώτερον πολύπλοκα μόρια ή διαφορά μεταξύ τής θεωρίας τής μεταβατικής καταστάσεως και τής θεωρίας συγκρούσεων καθίσταται μικροτέρα. Διά τήν περίπτωσιν π.χ. κατά τήν όποιαν Α είναι άτομον, Β διατομικόν μόριον και τό σύμπλοκον μή εύθύγραμμον, έχομεν:

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{f_{tr}^3 f_r^3 f_v^{3-7}}{f_{tr}^3 f_{tr}^3 f_r^2 f_v} e^{-E_0^*/RT} \quad (6.87)$$

Συγκρίνοντας τήν τιμήν αυτήν μέ τήν τιμήν $k_{r(\text{col})}$ τής εξίσωσης (6.82) εύρισκομεν ότι:

$$P = \frac{f_v}{f_r} \approx 10^{-1} - 10^{-2}$$

Γενικώς ό παράγων πιθανότητας, P, έχει τήν μορφήν:

$$P = \left(\frac{f_v}{f_r}\right)^n \quad (6.88)$$

όπου η άκέραιος αριθμός μεταξύ 0 και 5. Τό συμπέρασμα είναι ότι αι αντιδράσεις μεταξύ πολυπλοκωτέρων μορίων οδεύουν βραδύτερον από τας άναμενομένας βάσει τής θεωρίας συγκρούσεων (καί συνεπώς από τας αντιδράσεις άπλών ατόμων καί, κατ'έπέκτασιν, άπλών μορίων), καθ'όσον αντικαθίστανται μερικοί βαθμοί έλευθερίας περιστροφής από τούς μικροτέρας πιθανότητας βαθμούς έλευθερίας δονήσεως.

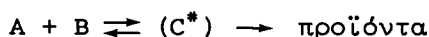
Τούτο καταφαίνεται εκ του κατωτέρω πίνακος

A + B	\rightleftharpoons	(AB)*	$\frac{f_{*}}{f_A^0 f_B^0}$	P
άτομον + άτομον	\rightleftharpoons	διατομικόν μόριον	$f_{tr}^{-3} f_r^2$	1
άτομον + διατομικόν μόριον	\rightleftharpoons	μή εύθύγραμμον τριατομικόν μόριον	$f_{tr}^{-3} f_r f_v$	$\left(\frac{f_v}{f_r}\right)$
άτομον + διατομικόν μόριον	\rightleftharpoons	εύθύγραμμον τριατομικόν μόριον	$f_{tr}^{-3} f_v^2$	$\left(\frac{f_v}{f_r}\right)^2$
μόριον + μόριον (μή εύθύγραμμο) (n άτομα) (m άτομα)	\rightleftharpoons	μή εύθύγραμμον μόριον (n+m) άτομα	$f_{tr}^{-3} f_r^{-3} f_v^5$	$\left(\frac{f_v}{f_r}\right)^5$

6.2.5. Θερμοδυναμική τής ταχύτητος αντιδράσεων

Ός είδομεν, τό ένεργόν σύμπλοκον άντιστοιχεί είς τό σημείον τής μεγίστης ένεργείας επί τής άτραπού τής έλαχίστης ένεργείας ένός σταθεροϋ συστήματος (άντιδρώντα) πρός έν έτερον σταθερόν σύστημα (προϊόντα). Η γνώσις τών θερμοδυναμικών ιδιοτήτων τής μεταβατικής καταστάσεως καί τής καταστάσεως του άρχικοϋ συστήματος δύναται νά έπιτρέψη τόν ύπολογισμόν τής ταχύτητος τής αντιδράσεως.

Η θερμοδυναμική διατύπωσις τής σταθεράς ταχύτητος βασίζεται επί τής ίσορροπίας μεταξύ του ένεργοϋ συμπλόκου καί τών αντιδρώντων:



Η σταθερά τής ίσορροπίας K^* δύναται νά έκφρασθῆ συναρτήσῃ τής έλευθέρας ένθαλπίας διά τής γνωστής θερμοδυναμικής έξ-

ισώσεως

$$\Delta G^{0*} = -RT \ln K^* = \Delta H^{0*} - T \Delta S^{0*} \quad (6.89)$$

όπου ΔG^{0*} , ΔH^{0*} , ΔS^{0*} , είναι η έλευθέρα ένθαλπία ένεργοποίησης, ένθαλπία ένεργοποίησης και έντροπία ένεργοποίησης, αντίστοιχως, εις την πρότυπον κατάσταση. Η σταθερά ίσορροπίας K^* είναι:

$$K^* = \frac{[C^*]}{[A][B]} = \frac{f_*^0}{f_A^0 f_B^0} e^{-\epsilon_0^*/RT} \quad (6.62)$$

Λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι εις τό ένεργόν σύμπλοκον ένας βαθμός έλευθερίας αντίστοιχει εις λίαν χαλαράν δόνησιν, δηγοῦσαν εις την διάσπασιν αυτού προς προϊόντα, θά έχωμεν, κατά τά ηδη γνωστά, $f_v^0 = kT/hv$ και

$$f_*^0 = \frac{kT}{hv} f_* \quad (6.72)$$

Έπειδή

$$v = v[C^*] = vK^*[A][B]$$

$$= \frac{kT}{h} \frac{f_*}{f_A^0 f_B^0} [A][B] e^{-\epsilon_0^*/RT}$$

έκ της προηγουμένης έξιςώσεως και της γνωστής σχέσεως $v = k_r [A][B]$ λαμβάνομεν:

$$k_r = \frac{kT}{h} K^* \quad (6.76)$$

Η άνωτέρω έξιςωσις τονίζει τά δύο στάδια της θεωρίας της μεταβατικής καταστάσεως διά την ταχύτητα των αντιδράσεων, η-τοι τόν ύπολογισμόν της συγκεντρώσεως του ένεργου συμπλόκου έκ της σταθεράς ίσορροπίας K^* και τόν ύπολογισμόν της συχνότητος διασπάσεως τούτου, kT/h .

Έφ' όσον

$$\Delta G^{0*} = -RT \ln K_p^*$$

και

$$\Delta H^{0*} = RT^2 \frac{d \ln K_p^*}{dT} \quad (6.90)$$

όπου K_p^* είναι K^* , έκφραζομένη ως προς την πίεσιν.

Άλλά

$$K_p^* = K_c^* (RT)^{1-n} \quad (6.91)$$

όπου n ή μοριακότητας της αερίου στοιχειώδους αντίδρασης.

Άρα θα έχουμε:

$$\Delta H^{0*} = RT^2 \frac{d \ln K_c^*}{dT} - (n-1)RT \quad (6.92)$$

Η εξίσωση Arrhenius είναι:

$$\frac{d \ln k_f}{dT} = \frac{E_{\text{exp}}}{RT^2}$$

ή δέ εξίσωση (6.76) γράφεται:

$$\frac{d \ln k_f}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{d \ln K_c^*}{dT} \quad (6.93)$$

Επομένως εκ της εξίσωσης αυτής, εν συνδυασμῶ μετὰ της εξίσωσης (6.92), προκύπτει ότι δι' αντιδράσεις, εν αερίῳ φάσει, θα έχουμε:

$$\Delta H^{0*} = RT^2 \frac{d \ln k_f}{dT} - RT - (n-1)RT \quad (6.94)$$

εἴτε

$$\Delta H^{0*} = E_{\text{exp}} - nRT \quad (6.95)$$

Διὰ μονομοριακῶν ἀντιδράσεων καί εἰς ὅλας τὰς ἀντιδράσεις ἐν διαλύματι, $\Delta V^* = 0$.

Άρα δι' ἀντιδράσεις ἐν διαλύματι:

$$\Delta H^{0*} = RT^2 \frac{d \ln K^*}{dT} \quad (6.96)$$

$$= RT^2 \frac{d \ln k_f}{dT} - RT$$

εἴτε

$$\Delta H^{0*} = E_{\text{exp}} - RT \quad (6.97)$$

Έκ της σχέσεως $\Delta H^{0*} = E_{\text{exp}} - nRT$, $n=1$, προκύπτει ότι ἡ σταθερά ταχύτητος εἶναι:

$$k_1 = \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^{0*}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^{0*}}{RT}\right) \quad (6.98)$$

$$= e \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^{0*}}{R}\right) \exp\left(-\frac{E_{\text{exp}}}{RT}\right) \quad (6.99)$$

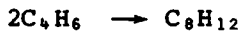
Ο παράγων συχνότητας A δίδεται υπό της σχέσεως:

$$A = PZ = e \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^{0*}}{R}\right) \quad (6.100)$$

Διά την αντίδρασιν $A + B \rightleftharpoons (AB^*) \rightarrow$ προϊόντα, ο A παρέχεται υπό της σχέσεως (6.76)

$$A = \frac{kT}{h} \frac{f_{AB^*}}{f_A^0 f_B^0}$$

καί διά τόν ύπολογισμόν τούτου απαιτεῖται ἡ γνώσις τῶν συναρτήσεων καταμερισμοῦ τοῦ ἔνεργοῦ συμπλόκου (ὡς καί τῶν ἀντιδρώντων), ἤτοι τῆς δομῆς αὐτοῦ. Ἡ πειραματική ἔντροπία ἐνεργοποιήσεως δύναται νά ὑπολογισθῇ ἐκ τῆς σταθερᾶς ταχύτητος, εἰς δεδομένην θερμοκρασίαν, καί ἐκ τῆς πειραματικῆς ἐνεργείας ἐνεργοποιήσεως. Οὕτως εὐρέθη ὅτι διά τήν διμοριακὴν ἀντίδρασιν



καί διά τήν περιοχὴν 440 ἕως 660°K, ἡ πειραματικὴ τιμὴ τῆς σταθερᾶς ταχύτητος δίδεται ὑπὸ τῆς σχέσεως

$$k_r = 9,2 \cdot 10^9 \exp(-99,12 \text{ kJ}/RT) \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

Διά τήν ἀντίδρασιν αὐτὴν ἰσχύει:

$$E_{\text{exp}} = \Delta H^{0*} + 2RT$$

Ἐπομένως:

$$\begin{aligned} k_r &= \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta H^{0*}}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S^{0*}}{R}\right) \\ &= e^2 \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^{0*}}{R}\right) \exp\left(-\frac{E_{\text{exp}}}{RT}\right) \end{aligned} \quad (6.101)$$

καί εἰς 600°K θά ἔχωμεν:

$$9,2 \cdot 10^9 \approx (7,360) (1,25 \cdot 10^{13}) \exp \left(\frac{\Delta S^{0*}}{R} \right)$$

$$\Delta S^{0*} = -76,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Ἡ ἔννοια τῆς ἔντροπίας ἐνεργοποιήσεως ἀποτελεῖ ἀσφαλῶς μίαν πρόοδον ἔναντι τῆς ὀλιγώτερον σαφοῦς ἔννοιας τοῦ στερεοχημικοῦ παράγοντος, ὁ ὁποῖος ἐχρησιμοποιήθη εἰς τὴν θεωρίαν τῶν συγκρούσεων. Ἡ ΔS^* ἀποτελεῖ μίαν ἀπό τὰς πλέονσφις ἐνδείξεις τῆς φύσεως τοῦ ἐνεργοῦ συμπλόκου, ἐπιτρέπει τὴν ἔξαγωγήν ὠρισμένων συμπερασμάτων ἐπὶ τῆς φύσεως τοῦ ἐνεργοῦ συμπλόκου καί, κατὰ συνέπειαν, περιορίζει τὸν ἀριθμὸν τῶν πιθανῶν μηχανισμῶν τῆς ὀλικῆς ἀντιδράσεως. Θετικὴ ἔντροπία ἐνεργοποιήσεως σημαίνει ὅτι ἡ ἔντροπία τοῦ ἐνεργοῦ συμπλόκου εἶναι μεγαλυτέρα τῆς ἔντροπίας τῶν ἀντιδρώντων. Χαλαρῶς συνδεδεμένον σύμπλοκον ἔχει μεγαλυτέραν ἔντροπian. Εἰς ἄλλας περιπτώσεις, κατὰ τὴν μετάβασιν εἰς τὴν κατάστασιν τοῦ ἐνεργοῦ συμπλόκου, ἔχομεν ἐλάττωσιν τῆς ἔντροπίας.

Εἰς διμοριακάς ἀντιδράσεις τὸ ἐνεργόν σύμπλοκον σχηματίζεται ἐκ δύο μορίων, ὅτε καί ἔχομεν μείωσιν εἰς τοὺς βαθμούς ἐλευθερίας μεταφορᾶς καί περιστροφῆς, καί ἄρα τὸ ΔS^* εἶναι συνήθως ἀρνητικόν.

Ὁ στερεοχημικός παράγων τῆς θεωρίας συγκρούσεων δύναται νὰ συσχετισθῆ μέ τὴν ἔντροπian ἐνεργοποιήσεως τῆς θεωρίας τῆς μεταβατικῆς καταστάσεως, ὡς ἐξῆς:

Διὰ δύο παρομοίας ἀντιδράσεις θά ἔχωμεν:

$$\frac{(PZ)_1}{(PZ)_2} = e^{(\Delta S_1^{0*} - \Delta S_2^{0*})/R} \quad (6.102)$$

Ἐάν θεωρήσωμεν $Z_1 \approx Z_2$ τότε,

$$\frac{P_1}{P_2} = e^{(\Delta S_1^{0*} - \Delta S_2^{0*})/R} \quad (6.103)$$

εἴτε

$$\Delta S_1^{0*} - \Delta S_2^{0*} = R \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (6.104)$$

Ἐκ τῆς σχέσεως αὐτῆς προκύπτει ὁ παραλληλισμός μεταξὺ ἐντροπίας ἐνεργοποίησεως καί στερεοχημικοῦ παράγοντος, μολονότι εἶναι δύσκολον νά δικαιολογηθῇ οὗτος βάσει τῆς ἀπλῆς θεωρίας τῶν συγκρούσεων. Ἐν πάσῃ περιπτώσει ὁ παραλληλισμός αὐτός ἀποτελεῖ δύο διαφόρους ὄψεις τοῦ αὐτοῦ βασικοῦ προβλήματος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 7

7.1. Επίδρασις τῆς πιέσεως ἐπὶ τῆς ταχύτητος τῶν ἀντιδράσεων

Ἡ ἐπίδρασις τῆς πιέσεως ἐπὶ τῆς ταχύτητος τῶν ἀντιδράσεων ἔχει μελετηθῆ σοβαρῶς κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη. Διὰ νὰ ἔχωμεν μετρουμένας μεταβολὰς εἰς ἀντιδράσεις ἐν διαλύματι ἀπαιτοῦνται πιέσεις χιλιάδων ἀτμοσφαιρῶν καὶ εἰδικαί πειραματικά διατάξεις.

Ἡ θεωρία τῆς μεταβατικῆς καταστάσεως δίδει μίαν ἀπλῆν, σχετικῶς, ἐξήγησιν τῆς ἐπιδράσεως τῆς πιέσεως ἐπὶ τῆς σταθερᾶς τῆς ταχύτητος τῶν ἀντιδράσεων ἐν διαλύματι. Ἡ βασικὴ ἰδέα προκύπτει ἐκ τῆς ἐξισώσεως (6.76).

$$k_r = \frac{kT}{h} K^*$$

Δοθέντος ὅτι ἡ συχνότης $\nu = kT/h$ εἶναι σταθερά, διὰ δεδομένην θερμοκρασίαν, θὰ ἔχωμεν, διὰ λογαριθμῆσεως:

$$\ln k_r = \ln K^* + \ln I \tag{7.1}$$

ὅπου I = σταθερά.

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (6.89)

$$-\Delta G^{0*} = RT \ln K^*$$

ὅπου ΔG^{0*} ἀναφέρεται εἰς τὴν πρότυπον κατάστασιν, ἔχομεν:

$$-\left[\frac{\partial \Delta G^{0*}}{\partial P}\right]_T = RT \left(\frac{\partial \ln K^*}{\partial P}\right)_T = -\Delta V^* \quad (7.2)$$

Ἡ ποσότης ΔV^* καλεῖται ὄγκος ἐνεργοποιήσεως καί παριστᾷ τὴν μεταβολὴν τῶν γραμμομοριακῶν ὀγκῶν μεταξύ τοῦ ἐνεργοῦ συμπλόκου καί τῶν ἀντιδρώντων. Ὁ ὄγκος αὐτός τῆς ἐνεργοποιήσεως περιλαμβάνει καί μεταβολὰς τοῦ ὄγκου, λόγῳ μεταβολῆς εἰς τὴν ἐπιδιαλύτῳσιν, καί δύναται νά εἶναι θετικός ἢ καί ἀρνητικός.

Θεωροῦντες ὅτι τὸ σύστημα εἶναι ἀσυμπίεστον, ἦτοι τὸ ΔV^* εἶναι ἀνεξάρτητον τῆς πίεσεως, ἐκ τῆς ἐξισώσεως (7.2) θά ἔχωμεν:

$$\ln K^* = -\frac{P\Delta V^*}{RT} + \text{σταθερά} \quad (7.3)$$

Ἀντικαθιστῶντες τὴν τιμὴν αὐτὴν εἰς τὴν σχέσιν $k_r = k^*kT/h$, λαμβάνομεν:

$$\ln k_r = -\frac{P\Delta V^*}{RT} + C \quad (7.4)$$

ὅπου C εἶναι μία νέα σταθερά.

Διὰ $P=0$, $C = \ln(k_r)_0$. Ἄρα:

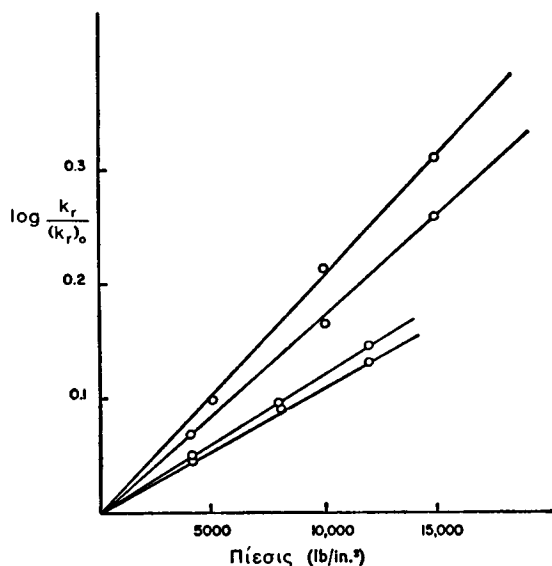
$$\ln k_r = \ln(k_r)_0 - \frac{P\Delta V^*}{RT}$$

εἴτε

$$\ln \frac{k_r}{(k_r)_0} = -P \frac{\Delta V^*}{RT} \quad (7.5)$$

Συμφώνως πρὸς τὴν ἐξίσωσιν αὐτὴν, ἡ σταθερά ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως αὐξάνει μέ ἀύξησιν τῆς πίεσεως, ἐάν ΔV^* εἶναι ἀρνητικόν, ἦτοι ἐάν ὁ ὄγκος τοῦ ἐνεργοῦ συμπλόκου εἶναι μικρότερος τοῦ ὄγκου τῆς ἀρχικῆς καταστάσεως. Ἀντιθέτως, ἐάν ΔV^* εἶναι θετικόν, τότε ἡ σταθερά ταχύτητος ἐλαττοῦται. Ἐνταῦθα ὑποτίθεται ὅτι $T = \text{σταθερόν}$. Ἐπομένως εἰς διάγραμμα $\ln k_r / (k_r)_0 = f(P)$ εὐρίσκομεν εὐθεῖαν διερχομένην διὰ τῆς ἀρχῆς καί μέ κλίσιν $-\Delta V^*/RT$. Ἐκ τοιούτων διαγραμμάτων εὐρίσκομεν τὸν ὄγκον ἐνεργοποιήσεως, ΔV^* . Πρακτικῶς ἡ $(k_r)_0$ ἔχει τιμὰς ἀντιστοιχοῦσας εἰς τὴν ἀτμοσφαιρικὴν πίεσιν.

Παρατηρούμεν ὅτι, συμφώνως πρὸς τὴν θεωρίαν τῆς μεταβατικῆς καταστάσεως, εἰς οἰονδήποτε ἀσυμπίεστον σύστημα ὁ λογάριθμος τῆς σταθερᾶς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως μεταβάλλεται γραμμικῶς μετὰ τῆς ἐφαρμοζομένης ἔξωθεν πιέσεως, σχ. (7.1).



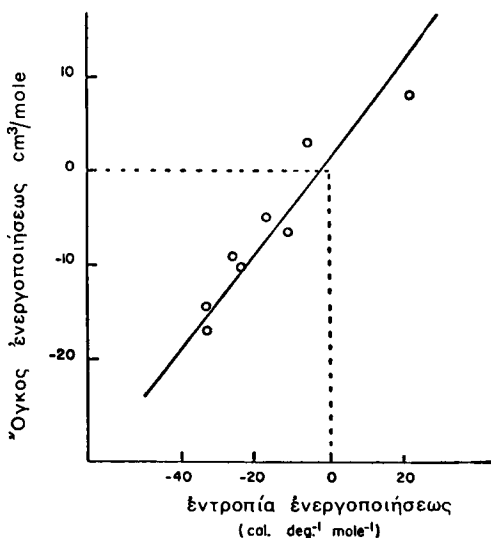
Σχ. 7.1.

Τοῦτο ἐπιβεβαιουῖται καί πειραματικῶς. Διὰ νά παρατηρήσωμεν οὐσιώδεις μεταβολάς εἰς τὴν ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως, ἀπαιτοῦνται πιέσεις χιλιάδων ἀτμοσφαιρῶν. Πρέπει νά λάβωμεν ὑπ' ὄψιν δύο διαφόρους ἐπιδράσεις, ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὸν ὄγκον ἐνεργοποιήσεως. Ὁ ὄγκος ἐνεργοποιήσεως προκύπτει εἴτε α) ἐκ μεταβολῶν λόγφ συντακτικῶν παραγόντων εἰς τὸν ὄγκον τῶν ἀντιδρώντων κατὰ τὴν μετάβασιν εἰς τὴν ἐνεργὸν κατάστασιν, εἴτε β) εἰς κάποιαν ἀναδιοργάνωσιν τῶν μορίων τοῦ διαλυτικοῦ. Εἰς ἀντιδράσεις εἰς τὰς ὁποίας ἔχομεν ἰόντα ἢ ἰσχυρῶς πολικά μόρια ἢ ἐπίδρασις τοῦ διαλύτου εἶναι πλέον σημαντικὴ τῶν μεταβολῶν λόγφ συντακτικῶν παραγόντων.

Ἡ θεωρία ἐπὶ τῶν ἐπιδράσεων τοῦ διαλύτου σχετίζεται μέ τὴν θεωρίαν τῆς ἐντροπίας ἐνεργοποιήσεως, γεγονός τό ὁ-

ποῖον δικαιολογεῖ τὴν συσχέτισιν μεταξύ τοῦ ὄγκου ἐνεργοποιήσεως καὶ ἐντροπίας ἐνεργοποιήσεως. Οὕτως ἐάν κατά τὴν δημιουργίαν τῆς μεταβατικῆς καταστάσεως ἔχωμεν αὐξῆσιν τοῦ φορτίου (ὡς π.χ. εἰς ἀντιδράσεις μεταξύ ἰόντων τοῦ αὐτοῦ σημείου) ἢ ἐπίδρασις τοῦ ἠλεκτρικοῦ πεδίου καθίσταται σημαντική καὶ ὡς ἐκ τούτου ἔχομεν ἐλάττωσιν τοῦ ὄγκου ΔV^* . Ἐπίσης ἔχομεν ἐλάττωσιν τῆς ἐντροπίας ἐνεργοποιήσεως ΔS^* λόγω τοῦ προσανατολισμοῦ τῶν ἰόντων καί, συνεπῶς, ἐλαττώσεως τῆς ἐλευθερίας τῆς κινήσεως τῶν μορίων τοῦ διαλύτου. Τοιαῦται ἀντιδράσεις ἐπιταχύνονται μέ αὐξῆσιν τῆς πιέσεως.

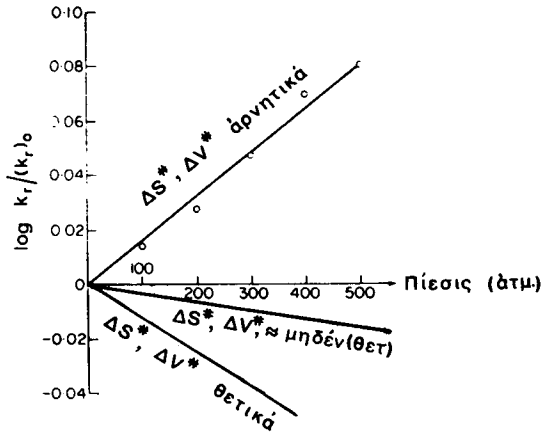
Ἀντιθέτως, ἐάν κατά τὸν σχηματισμὸν τῆς μεταβατικῆς καταστάσεως ἐλαττοῦται τὸ φορτίον, ὡς εἰς ἀντιδράσεις μεταξύ ἰόντων ἀντιθέτου σημείου, τὸ ἠλεκτρικὸν πεδίου καθίσταται ἀσθενέστερον καὶ θὰ ἔχωμεν θετικὴν τιμὴν εἰς τὸν ὄγκον καὶ τὴν ἐντροπία ἐνεργοποιήσεως. Ἡ ὑπαρξίς ἀναλογίας μεταξύ ἐντροπίας ἐνεργοποιήσεως καὶ ὄγκου ἐνεργοποιήσεως δεικνύεται εἰς τὸ σχῆμα (7.2).



Σχ. 7.2.

Γενικῶς, εἰς ἀντιδράσεις αἱ ὁποῖαι ἔχουν ἀρνητικὰς τιμὰς ΔS^* καὶ ΔV^* ἡ ταχύτης αὐτῶν αὐξάνει μέ αὐξῆσιν τῆς πιέσεως. Ἐάν ἔχουν θετικὰς τιμὰς ΔS^* καὶ ΔV^* ἡ ταχύτης αὐτῶν

έλαττοῦται μέ αύξησιν τῆς πιέσεως. Ἐάν αἱ τιμαί τῶν ΔS^* καί ΔV^* κεῖνται πλησίον τοῦ μηδενός, ἡ ταχύτης τῶν ἀντιδράσεων αὐτῶν ἐπηρεάζεται πολύ ὀλίγον μέ τήν μεταβολήν τῆς πιέσεως. Τό σχῆμα (7.3) ἀποδίδει τά ἀνωτέρω.



Σχ. 7.3.

7.2. Ἐπίδρασις τῆς ἰοντικῆς ἰσχύος ἐπὶ τῆς ταχύτητος ἀντιδράσεων

Ἡ θεωρία τῆς μεταβατικῆς καταστάσεως ὑποθέτει διὰ τὰς ἀντιδράσεις εἰς ἀέριον φάσιν ἰδανικὴν συμπεριφορὰν. Διὰ τὰς ἀντιδράσεις ἐν διαλύματι τοιαύτη ὑπόθεσις οὐδόλως εἶναι ρεαλιστική. Ἡ γνωστὴ ἐξίσωσις τῆς σταθερᾶς ταχύτητος τῆς μεταβατικῆς καταστάσεως:

$$k_r = \frac{kT}{h} K^*$$

διὰ τὰ διαλύματα καθίσταται:

$$k_s = \frac{kT}{h} K_s^* \frac{Y_A Y_B}{Y_C^*} \quad (7.6)$$

ὅπου:

$$K_s^* = \frac{\alpha^*}{\alpha_A \alpha_B} = \frac{[C^*]}{[A][B]} \frac{Y_C^*}{Y_A Y_B} \quad (7.7)$$

Τὰ α παριστοῦν ἐνεργότητα καὶ τὰ γ συντελεστὰς ἐνεργότητος. Οἱ συντελεσταὶ ἐνεργότητος δύνανται νά ἀναφέρωνται εἰς μίαν κατάλληλον πρότυπον κατάστασιν, συνήθως τῆς ἀπείρου ἀραιώσε-

ως διά τό διαλυόμενον, ὅτε $\gamma=1$,

καί ἄρα ἡ ἔξ. (7.6) γράφεται:

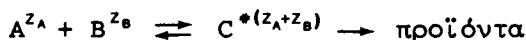
$$k_s = k_{os} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_C^*} \quad (7.8)$$

εἶτε

$$\ln k_s = \ln k_{os} + \ln \gamma_A + \ln \gamma_B - \ln \gamma_C^* \quad (7.9)$$

ὅπου k_{os} ἡ σταθερά ταχύτητος εἰς ἀπειρον ἀραιώσιν.

Θεωρήσωμεν ἤδη τήν ἀντίδρασιν



ὅπου Z_A, Z_B παριστοῦν φορτία οἰουδήποτε μεγέθους καί σημείου.

Κατά τήν θεωρίαν Debye - Hückel ἡ σχέσις μεταξύ συντελεστοῦ ἐνεργότητος καί ἰοντικῆς ἰσχύος, δι' ἄραιά διαλύματα ($<0,001M$), εἶναι:

$$\ln \gamma_i = - \frac{c_i z_i^2 \sqrt{I}}{1 + c_2 d_i \sqrt{I}} \quad (7.10)$$

ὅπου c_1, c_2 σταθεραί, ἐξαρτώμεναι ἐκ τῆς θερμοκρασίας καί τοῦ διαλύτου, d_i ἡ ἰοντική διάμετρος καί I ἡ ἰοντική ἰσχύς τοῦ διαλύματος $I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$. Ὁ μέσος συντελεστής ἐνεργότητος γ_{\pm} ὁρίζεται ὑπό τῆς σχέσεως:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{v_+} \cdot \gamma_-^{v_-})^{1/v} \quad (7.11)$$

Εἰς τήν περίπτωσιν διαλύματος ἔξ ἠλεκτρολύτου ἀποτελουμένου ἀπό v_+ κατιόντα μέ φορτίον z_+ καί v_- ἀνιόντα μέ φορτίον z_- , διά λογαριθμῆσεως τῆς σχέσεως (7.11) λαμβάνομεν, βάσει τῆς (7.10):

$$\ln \gamma_{\pm} = - \frac{c_1 (v_+ z_+^2 + v_- z_-^2) \sqrt{I}}{v (1 + c_2 d_i \sqrt{I})}$$

Ἐκ ταύτης, λόγῳ τῆς συνθήκης ἠλεκτροουδετερότητος τοῦ διαλύματος ($v_+ z_+ = v_- z_-$), θά ἔχωμεν:

$$\ln \gamma_{\pm} = - \frac{c_1 z_A |z_-| \sqrt{I}}{1 + c_2 d_i \sqrt{I}} \quad (7.12)$$

Ἡ ἐξίσωσις (7.9), βάσει τῶν ἀνωτέρω, γράφεται:

$$\ln k_s = \ln k_{os} - \frac{c_1 z_A^2 \sqrt{I}}{1 + c_2 d_A \sqrt{I}} - \frac{c_1 z_B^2 \sqrt{I}}{1 + c_2 d_B \sqrt{I}} + \frac{c_1 (z_A + z_B)^2 \sqrt{I}}{1 + c_2 d^* \sqrt{I}} \quad (7.13)$$

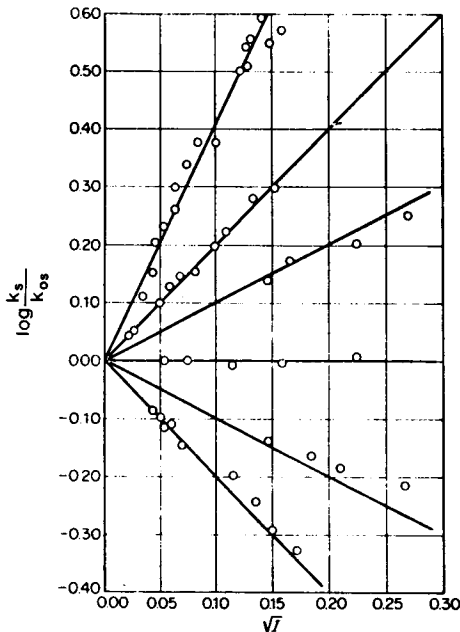
Ἐάν δεχθῶμεν μίαν μέσην τιμὴν διὰ τὴν d_i , εἰς ἀραιὰ διαλύματα ($< 0,001M$), ἡ προηγουμένη ἐξίσωσις καθίσταται:

$$\ln k_s = \ln k_{os} + \frac{2c_1 z_A z_B \sqrt{I}}{1 + c_2 d \sqrt{I}} \approx \ln k_{os} + 2c_1 z_A z_B \sqrt{I} \quad (7.14)$$

Εἰς ἀραιὰ ὕδατικά διαλύματα καὶ εἰς $25^\circ C$, $c_1 = 0,51$ καὶ ἄρα:

$$\ln k_s = \ln k_{os} + 1,02 z_A z_B \sqrt{I} \quad (7.15)$$

Συνεπῶς διάγραμμα $\log k_s = f(\sqrt{I})$ δίδει εὐθεῖαν γραμμὴν μέ κλίσειν $1,02 z_A z_B$, σχῆμα (7.4).



Σχ. 7. 4.

Ἐάν ἓν τῶν μορίων, π.χ. τὸ Β, εἶναι οὐδέτερον μόριον, τότε

$z_B=0$ καί $k_s=k_{os}$, ήτοι εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς ἰοντικῆς ἰσχύος. Τοῦτο ἰσχύει διὰ περιωρισμένην περιοχὴν, λίαν μικρῶν, συγκεντρώσεων.

Ἡ ἰοντικὴ ἰσχύς τοῦ διαλύματος δύναται νά μεταβληθῆ διὰ προσθήκης ἀδρανοῦς ἄλατος. Ἡ ἐξίσωσις (7.15) δεικνύει ὅτι ἡ σταθερά ταχύτητος αὐξάνει μέ αὐξησιν τῆς ἰοντικῆς ἰσχύος, ἐάν Α καί Β ἔχουν φορτίον τοῦ αὐτοῦ σημείου, καί ἐλαττοῦται ἐάν τὰ Α καί Β ἔχουν ἀντίθετον σημεῖον. Πρέπει νά σημειωθῆ ὅτι εἰς τὰς ἀναφερομένας περιπτώσεις θεωροῦμεν ὅτι ἡ διηλεκτρικὴ σταθερά ἔχει τὴν αὐτὴν τιμὴν δι' ὅλας τὰς τιμὰς τοῦ I.

Κατὰ τὴν κινητικὴν μελέτην, συνήθως, προστίθεται εἰς τὸ διάλυμα περίσσεια ἀδρανοῦς ἄλατος, οὕτως ὥστε ἡ ἰοντικὴ ἰσχύς τοῦ διαλύματος νά παραμείνῃ, κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἀντιδράσεως, πρακτικῶς σταθερά. Εἰς μεγαλυτέρας ἰοντικὰς συγκεντρώσεις ἔχομεν ἀποκλίσεις διότι εὐρισκόμεθα πέραν τῆς περιοχῆς τῆς ἰσχύος τῆς θεωρίας Debye-Hückel, λόγῳ διαφόρου μεταβολῆς τῶν συντελεστῶν ἐνεργότητος ὡς καί σχηματισμοῦ ζευγῶν ἰόντων, εἰδικῶν ἀλληλεπιδράσεων τῶν ἰόντων, μεγέθους, σχήματος, πολωσίμου κλπ. Διὰ τὴν σύμπτωσιν μετὰ τῶν πειραματικῶν ἀποτελεσμάτων εἰς τὴν περιοχὴν μεγαλυτέρων ἰοντικῶν ἰσχύων, χρησιμοποιεῖται ἡ σχέση

$$\ln \gamma_i = -\frac{c_i z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + \sum_j D_{ij} c_j \quad (7.16)$$

ὅπου τὸ ἄθροισμα τῶν ἐμπειρικῶν σταθερῶν D_{ij} ἐκτείνεται ἐπὶ τῶν ἰόντων ἀντιθέτου σημείου, ἐκείνου τοῦ i . Δηλαδή, ἐάν $\ln \gamma_i$ εἶναι ὁ συντελεστὴς ἐνεργότητος τοῦ κατιόντος i , τὸ ἄθροισμα ἐκτείνεται ἐπὶ τῶν γινομένων τῶν παραμέτρων τοῦ κατιόντος i , αἱ ὁποῖαι προκύπτουν ἐκ συνδυασμοῦ αὐτοῦ μεθ' ἐκάστου τῶν εἰς τὸ διάλυμα ὑπαρχόντων ἀνιόντων j , ἐπὶ τὴν συγκέντρωσιν ἐκάστου τῶν ἀνιόντων. Ἀντίστοιχον σχέσιν ἔχομεν διὰ τὸν συντελεστὴν ἐνεργότητος τοῦ ἀνιόντος j , ἥτοι $\ln \gamma_j$. Κατὰ ταῦτα, δι' ἕκαστον ἠλεκτρολύτην τοῦ τύπου $\pm 1(ij)$, μίαν μόνον παράμετρον D_{ij} εἶναι ἀπαραίτητος δι' ἕκαστον συνδυασμὸν ἑνὸς κατιόντος i καί ἑνὸς ἀνιόντος j . Δι' ἕνα ἠλεκτρολύτην τοῦ τύπου ± 1 , ὁ μέσος συντελεστὴς ἐνεργότητος εἶ-

ναι:

$$\ln \gamma_{(ij)} = - \frac{c_1 |z_+| |z_-| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + D_{ij} c \quad (7.17)$$

7.3. Σταθερά ταχύτητας και διηλεκτρική σταθερά

Αντιδράσεις μεταξύ των ιόντων, έν διαλύματι, έχουν ι-δαιαίτεραν σημασίαν. Πρέπει νά ληφθῆ ὑπ' ὄψιν ἡ επίδρασις τοῦ διαλύτου, τοῦ φορτίου τῶν ιόντων καί τῆς ιοντικῆς ἰσχύος ἐπί τῆς σταθερᾶς τῆς ταχύτητος ἀντιδράσεως, διά τῆς χρῆσι-μοποιήσεως τοῦ δυναμικοῦ Debye-Hückel καί τῶν συντελεστῶν ἐνεργότητος. Ἡ διηλεκτρική σταθερά D τοῦ μέσου ἔχει σημασίαν εἰς τὰς ιοντικές ἀντιδράσεις, καθ' ὅσον εἰς μικροτέραν τιμήν D ἔχομεν μεγαλυτέραν ἠλεκτροστατικήν επίδρασιν.

Γνωρίζομεν ὅτι ἔν δεδομένον ἰόν περιβάλλεται ὑπό σφαιρικής ιοντικῆς ἀτμοσφαίρας ἀντιθέτου φορτίου, ἡ ὁποία παριστᾷ μίαν μέσην χρονικήν κατανομήν τῶν ιόντων πέριξ τοῦ κεντρικοῦ ἰόντος. Ἐπειδή ὁ ὀριακός νόμος Debye-Hückel ἀναπτύσσεται εἰς τό βιβλίον τῆς χημικῆς θερμοδυναμικῆς*, θά περιορισθῶμεν εἰς ὠρισμένα σημεῖα τά ὁποῖα δίδουν τό δυναμικόν ἑνός ἰόντος συναρτήσει τῆς ιοντικῆς ἰσχύος, ὡς καί τό ἔργον (δυναμικήν ἐνέργειαν) τῆς ἀλληλεπιδράσεως ζεύγους ιόντων.

Ἰόν φορτίου $z_i e$, ἐντός μέσου διηλεκτρικῆς σταθερᾶς D , δημιουργεῖ, εἰς ἀπόστασιν r , δυναμικόν ψ_i

$$\psi_i = \frac{z_i e}{Dr} \quad (7.18)$$

Ἡ δυναμική ἐνέργεια ἀλληλεπιδράσεως μεταξύ δύο σημειακῶν φορτίων εἶναι:

$$W_{e1} = U = \frac{1}{2} (z_1 e \psi_2 + z_2 e \psi_1) = \frac{z_1 z_2 e^2}{Dr} \quad (7.19)$$

Τό δυναμικόν ψ συναρτήσει τῆς ἀποστάσεως r ἐκ τοῦ κεντρικοῦ ἰόντος a καί τῆς πυκνότητος φορτίου ρ , ἡ ὁποία μεταβάλλεται ἀπό σημείου εἰς σημεῖον, λόγφ τῆς μή ὁμοιομόρφου κατανομῆς τῶν ιόντων εἰς τό διάλυμα, δίδεται ὑπό τῆς διαφορικής ἐξισώσεως Poisson:

* θ.Ν. Γιαννακοπούλου, Χημική θερμοδυναμική

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi}{dr} \right) = -\frac{4\pi\rho}{D} \quad (7.20)$$

Βάσει του νόμου κατανομής του Boltzmann, ή πυκνότητας ρ_r , εις απόστασιν r εκ του ίοντος, θά είναι:

$$\rho_r = \sum N_i^0 Q_i = \sum N_i Q_i e^{-Q_i \psi / kT} \quad (7.21)$$

όπου N_i ο αριθμός των ίοντων, κατά μονάδα όγκου διαλύματος, με δυναμικήν ενέργειαν $Q_i \psi = z_i e \psi$.

Δεχόμενοι ότι $Q_i \psi \ll kT$ και αναπτύσσοντας τόν έκθετικόν παράγοντα εις σειράν λαμβάνομεν:

$$\begin{aligned} \rho_r &= \sum N_i Q_i - \frac{\psi}{kT} \sum N_i Q_i^2 = -\frac{\psi}{kT} \sum N_i Q_i^2 \\ \text{είτε} \quad &= -\frac{e^2 \psi}{kT} \sum N_i z_i^2 \end{aligned} \quad (7.22)$$

καθ' όσον ο πρώτος όρος μηδενίζεται, λόγω ηλεκτροουδετερότητας του διαλύματος.

Ἡ έξίσωσις Poisson ήδη γράφεται:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi}{dr} \right) = k^2 \psi \quad (7.23)$$

όπου

$$k^2 = \frac{4\pi e^2}{DkT} \sum N_i z_i^2 \quad (7.24)$$

μέ γενικήν λύσιν:

$$\psi = \frac{A}{r} e^{-kr} + \frac{A'}{r} e^{kr} \quad (7.25)$$

όπου A και A' σταθεραί, καθοριζόμεναι υπό τών φυσικῶν όρια κῶν συνθηκῶν. Διά $r = \infty$, $\psi = 0$ και άρα $A' = 0$, καθ' όσον $\lim_{r \rightarrow \infty} \frac{e^f}{r} \rightarrow \infty$

Ἡ k^{-1} θεωρεῖται ως μέτρον του πάχους τῆς ίοντικῆς ατμοσφαιρας εις δεδομένον διάλυμα.

Συνεπῶς έχομεν:

$$\psi = \frac{A}{r} e^{-kr} \quad (7.26)$$

Τό ίόν όμως δέν πρέπει νά θεωρηθῆ ως σημειακόν φορτίον, μολονότι μία τοιαύτη παραδοχή δέν εισάγει σοβαρόν σφάλμα εις

άρα διά διαλύματα, υπό την προϋπόθεσιν ὅτι ἡ ἀκτίς τῆς ἰοντι-
κῆς ἀτμοσφαίρας εἶναι μεγάλη ἐν σχέσει πρὸς τὴν ἀκτίνα τοῦ
ἰόντος. Ἐπί πλέον πρέπει νὰ λάβωμεν ὑπ' ὄψιν περιπτώσεις δι-
αλυμάτων μεγαλυτέρας συγκεντρώσεως (π.χ. 0,1m). Ἐστω ὅτι ἡ
ἀπόστασις τῆς πλησιεστέρας προσεγγίσεως ἑνὸς ἰόντος, π.χ. β,
εἰς τὸ κεντρικόν ἰόν α εἶναι α.

Τὸ ὅλικόν φορτίον τῆς ἰοντικῆς ἀτμοσφαίρας πρέπει νὰ ἰσοῦται
πρὸς τὸ φορτίον τοῦ κεντρικοῦ ἰόντος μέ ἀντίθετον σημεῖον, ἥ-
τοι:

$$\int_0^{\infty} \rho_r 4\pi r^2 dr = -Q_a \quad (7.27)$$

Δοθέντος ὅτι

$$\begin{aligned} \rho_r &= -\frac{D}{4\pi} k^2 \psi \\ &= -\frac{D}{4\pi} k^2 \frac{A}{r} e^{-kr} \end{aligned} \quad (7.28)$$

τὸ ὅλοκλήρωμα γράφεται:

$$Dk^2 A \int_0^{\infty} r e^{-kr} dr = Q_a \quad (7.29)$$

Δι' ὅλοκληρώσεως κατὰ μέρη λαμβάνομεν:

$$A = \frac{Q_a e^{ka}}{D(1+ka)} \quad (7.30)$$

Ἐπομένως τὸ δυναμικόν ψ τοῦ ἰόντος εἶναι:

$$\psi = \frac{Q_a e^{ka} e^{-kr}}{Dr(1+ka)} \quad (7.31)$$

Τὸ δυναμικόν εἰς τὴν ἐξίσωσιν (7.31) πρέπει νὰ θεωρηθῇ
ὡς ἀποτελούμενον ἐκ δύο συνεισφορῶν, ἐκείνης ἐκ τοῦ κεντρι-
κοῦ ἰόντος, Q_a/Dr , καί ἐκείνης ἐκ τῆς ἰοντικῆς ἀτμοσφαίρας.
Ἐφ' ὅσον ἐν ἰόν δέν δύναται νὰ προσεγγίσῃ τὸ κεντρικόν ἰόν
εἰς ἀπόστασιν μικροτέραν τῆς $r=a$, ἐάν ἀφαιρέσωμεν τὴν συνεισ-
φορὰν αὐτὴν ἐκ τῆς $\psi_{r=a}$ λαμβάνομεν τὴν συνεισφορὰν τῆς ἰ-
οντικῆς ἀτμοσφαίρας:

$$\psi_a = -\frac{kQ_a}{D(1+ka)} \quad (7.32)$$

Ἡ δυναμικὴ ἐνέργεια τῆς ἀλληλεπιδράσεως δύο ἰόντων εἶναι:

$$U = \frac{z_1 z_2 e^2}{Dr} \frac{e^{ka} e^{-kr}}{(1+ka)} \quad (7.33)$$

Κατ'ἀναλογίαν, διὰ τὴν ἀπόστασιν $r=a$, θὰ ἔχωμεν:

$$U = \frac{z_1 z_2 e^2}{Da} - \frac{z_1 z_2 e^2 k}{D(1+ka)} \quad (7.34)$$

Ἡ ἐλευθέρα ἐνθαλπία ἰοντικοῦ διαλύματος δύναται νὰ θεωρηθῆ ὡς ἀποτελουμένη ἐκ δύο συνεισφορῶν, ἐκείνης ἡ ὁποία ἀντιστοιχεῖ εἰς ἰδανικόν διάλυμα τῆς αὐτῆς συγκεντρώσεως ὡς τὸ ἰοντικόν διάλυμα, καὶ ἐκείνης ἡ ὁποία προέρχεται ἐκ τῆς ἀλληλεπιδράσεως τῶν ἰόντων.

Ἐκ τῆς θεωρίας τῆς μεταβατικῆς καταστάσεως ἡ σταθερὰ ταχύτητος δίδεται ὑπὸ τῆς σχέσεως:

$$k_r = \frac{kT}{h} e^{-\Delta G^*/RT} \quad (7.35)$$

Ἡ ἐλευθέρα ἐνθαλπία ἐνεργοποιήσεως ΔG^* εἶναι τὸ ἄθροισμα τῶν δύο συνεισφορῶν, μιᾶς μὴ ἠλεκτροστατικῆς ΔG_1^* καὶ μιᾶς ἠλεκτροστατικῆς συνεισφορᾶς ΔG_2^* , ἥτοι:

$$\Delta G^* = \Delta G_1^* + \Delta G_2^* = \Delta G_1^* + N_L \frac{z_1 z_2 e^2}{Da} - \frac{N_L z_1 z_2 e^2 k}{D(1+ka)} \quad (7.36)$$

Ἐπομένως, ἐκ τῶν προηγουμένων σχέσεων, διὰ λογαριθμῆσεως, λαμβάνομεν διὰ τὴν ἀπόστασιν ἰσορροπίας $a=r^*$:

$$\ln k_r = \ln k_0 - \frac{z_1 z_2 e^2}{Dr^* kT} + \frac{z_1 z_2 e^2 k}{D(1+kr^*) kT} \quad (7.37)$$

θεωρήσωμεν πρῶτον τὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν $k=0$ (ἥτοι ἡ ἰοντικὴ ἰσχὺς εἶναι μηδέν), καὶ ἡ ὁποία ἰσοδυναμεῖ μόνον πρὸς τὴν ἀλληλεπίδρασιν Coulomb. Ἡ ἐξίσωσις (7.37), διὰ $I=0$, γενικῶς γράφεται:

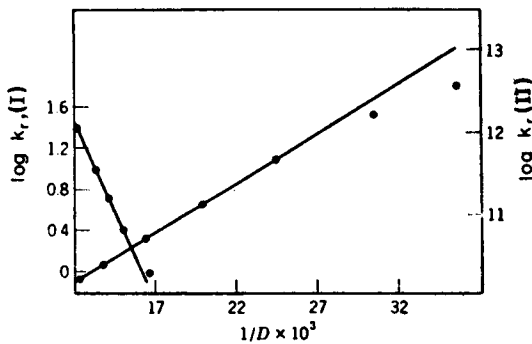
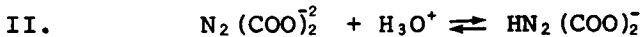
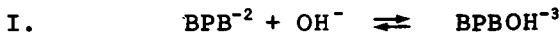
$$\ln k_r = \ln k_0^\circ - \frac{z_1 z_2 e^2}{Dr kT} \quad (7.38)$$

ὅπου ἡ σταθερὰ ταχύτητος k_0° εἶναι ἡ τιμὴ k_r εἰς μέσον ἀπειροῦ διηλεκτρικῆς σταθερᾶς, ὅτε ὁ δεῦτερος ὅρος τῆς ἐξισώσε-

ως αυτής μηδενίζεται (ήτοι δέν υπάρχουν ηλεκτροστατικά δυνάμεις). Πειραματικώς η k_r εὐρίσκεται διά προεκβολής, εἰς ἕκαστον διαλύτην, ἐκ τῆς δεδομένης συγκεντρώσεως εἰς $I=0$.

$$\text{Ἡ ἐξίσωσις} \quad \left[\frac{\partial \ln k_r}{\partial (1/D)} \right]_T = - \frac{z_1 z_2 e^2}{r k T} \quad (7.39)$$

ἐπιτρέπει ἐπίσης τόν ὑπολογισμόν τῆς κρισίμου ἀποστάσεως r . Ἡ ἀνωτέρω σχέσις δεικνύει ὅτι διάγραμμα $\ln k_r = f(1/D)$ δίδει εὐθεΐαν μέ κλίσιν ἀρνητικήν, δι' ἀντίδρασιν μεταξύ ἰόντων τοῦ αὐτοῦ σημείου, καί θετικήν διά φορτία ἀντιθέτου σημείου. Τοῦτο σημαίνει ὅτι ἡ ἔχομεν αὐξήσιν τῆς σταθερᾶς ταχύτητος k_r μέ αὐξήσιν τῆς D , ἢ ἐλάττωσιν τῆς k_r μέ αὐξήσιν τῆς D , ἀντιστοιχῶς. Τό σχῆμα (7.5) ἀποδίδει τά ἀνωτέρω. Αἱ ἀντιδράσεις εἶναι:



Σχ. 7.5.

Ἐφ' ὅσον

$$\Delta G_{es}^* = \frac{N_L z_A z_B e^2}{D r^*} \quad (7.40)$$

καί

$$\left(\frac{\partial \Delta G^*}{\partial T} \right)_P = -\Delta S^* \quad (7.41)$$

έπεται ότι η ηλεκτροστατική συνεισφορά εις την έντροπιαν ενεργοποίησεως θα είναι:

$$\Delta S_{es}^* = - \left(\frac{\partial \Delta G_{es}^*}{\partial T} \right)_p = \frac{N_L z_A z_B e^2}{Dr^*} \left(\frac{\partial \ln D}{\partial T} \right)_p \quad (7.42)$$

Εις ύδατικά διαλύματα D είναι περίπου 80 και $(\partial \ln D / \partial T)_p$ είναι περίπου σταθερόν δι' εύρειαν περιοχὴν θερμοκρασιῶν καὶ ἴσον πρὸς $-0,0046$. Εἰς ἄλλους διαλύτας ἔχει διάφορον τιμὴν. Ἐάν $r^* \approx 2 \cdot 10^{-8}$ cm, προκύπτει, ἐκ τῆς προηγουμένης ἐξισώσεως,

$$\Delta S_{es}^* \approx -10 z_A z_B \quad (7.43)$$

Ἄρα ἡ έντροπία ενεργοποίησεως εις ύδατικά διαλύματα πρέπει νά μεταβάλλεται κατὰ 10 μονάδας διὰ μεταβολὴν κατὰ μίαν μονάδα τοῦ γινομένου ($z_A z_B$). Ἐφ' ὅσον ὁ παράγων συχνότητος $A = PZ_{AB}$ ἰσοῦται πρὸς $e^{\Delta S^*/R}$ ἔπεται, ὅτι ἰσοῦται πρὸς $10^{\Delta S^*/4,57}$ καὶ ἄρα μεταβάλλεται κατὰ παράγοντα $10^{10/4,57}$, ἥτοι κατὰ 100 φορές διὰ μεταβολὴν κατὰ μίαν μονάδα τοῦ γινομένου ($z_A z_B$). Τοῦτο ἴσχύει κατὰ προσέγγισιν, ὡς ἐμφαίνεται καὶ ἐκ τοῦ κατωτέρω πίνακος.

Ἄντιδρωτὰ	Πειραματικαὶ τιμαὶ		Ἐπολογ. τιμαὶ κατὰ προσέγγισιν	
	A	ΔS^*	A	ΔS^*
$[Cr(H_2O)_6]^{+++} + CNS^-$	$\sim 10^{19}$	~ 30	10^{19}	30
$Co(NH_3)_5 Br^{++} + OH^-$	5×10^{17}	22	10^{17}	20
$CH_2BrCOOCH_3 + S_2O_3^{--}$	1×10^{14}	6	10^{13}	0
$CH_2ClCOO^- + OH^-$	6×10^{10}	-12	10^{11}	-10
$ClO^- + ClO_2^-$	9×10^8	-20	10^{11}	-10
$CH_2BrCOO^- + S_2O_3^{--}$	1×10^9	-17	10^9	-20
$Co(NH_3)_5 Br^{++} + Hg^{++}$	1×10^8	-24	10^5	-40
$S_2O_4^{--} + S_2O_4^{--}$	2×10^4	-41	10^5	-40
$S_2O_3^{--} + SO_3^{--}$	2×10^6	-30	10^5	-40

Πρέπει νά τονισθῆ ὅτι οἱ ἔπολογισμοὶ αὐτοὶ δέν δύνανται νά εἶναι ἀκριβεῖς, διότι ἡ μεταβολὴ τοῦ D πραγματοποιεῖται, συνήθως, διὰ χρησιμοποίησεως μίγματος διαλυτῶν. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἡ μακροσκοπικὴ διηλεκτρικὴ σταθερὰ, διὰ μίγματα

διαλυτών, δέν εἶναι πιθανῶς ἡ κατάλληλος παράμετρος διά διαμοριακάς ἀλληλεπιδράσεις. Μεταβολαί τῆς διηλεκτρικῆς σταθερᾶς μετά τῆς ἐντάσεως τοῦ πεδίου δέν ἐλήφθησαν ὑπ' ὄψιν εἰς τό παρόν κεφάλαιον.

Ἡ μακροσκοπική διηλεκτρική σταθερά D ἐλαττοῦται μέ αὔξησιν τῆς θερμοκρασίας, συμφώνως πρός τήν ἐμπειρικήν ἐξίσωσιν

$$D = D_0 e^{-LT} \quad (7.44)$$

ὅπου L σταθερά, ἔχουσα ὠρισμένην τιμήν εἰς ἕκαστον ὑγρόν.

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 8

8.1. Έτερογενής κατάλυσις

Ὡς ἤδη ἐλέχθη, ἀντιδράσεις λαμβάνουσαι χώραν εἰς περισσότερας τῆς μιᾶς φάσεις καλοῦνται ἑτερογενεῖς. Ἰδιαιτέρου ἐνδιαφέροντος εἶναι αἱ ἑτερογενεῖς καταλυτικαί ἀντιδράσεις ἀερίων ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας ἐνός στερεοῦ. Αἱ στερεαί ἐπιφάνειαι τῶν καταλυτῶν ἀποτελοῦν, ἐν σχέσει πρὸς τὰς ὑγρὰς ἐπιφανείας, πλέον πολύπλοκα συστήματα καθ' ὅσον ἐμφανίζουσι ἀνομοιογενεῖς περιοχὰς ἢ σημεῖα. Τὸ πρόβλημα τῆς ἑτερογενοῦς καταλύσεως εἶναι διπλοῦν. Ἀφ' ἐνός μὲν περιλαμβάνει τὴν κινητικὴν μελέτην τῆς συμπεριφορᾶς τῶν ἀντιδρώντων ἐπὶ τῆς στερεᾶς ἐπιφανείας, ἀφ' ἑτέρου δέ τὴν μελέτην αὐτοῦ τούτου τοῦ καταλύτου.

8.2. Καταλυτικὴ δράσις

Μολονότι μία χημικὴ ἀντίδρασις εἶναι θερμοδυναμικῶς δυνατὴ, ἐν τούτοις, εἰς πολλὰς περιπτώσεις, ἡ ἀντίδρασις αὐτὴ ὀδεύει λίαν βραδέως. Συνεπῶς διὰ νὰ λάβῃ χώραν ἡ ἀντίδρασις εἰς πεπερασμένον χρόνον τὸ χημικόν τοῦτο σύστημα πρέπει νὰ "ἐνεργοποιηθῇ". Ἡ ἀπλουστέρα διαδικασία εἶναι νὰ αὐξήσωμεν τὴν θερμοκρασίαν. Ἀλλ' ἡ μέθοδος αὐτὴ ἐμφανίζει περιορισμούς. Κατ' ἀρχὴν, ἡ ὑψηλότερα θερμοκρασία θὰ ἐπηρεάσῃ τὴν θέσιν ἰσορροπίας. Εἰδικῶς, ἐάν ἡ ἀντίδρασις εἶναι ἐξώθετος, ἡ ἰσορροπία θὰ μετατοπισθῇ πρὸς τὴν μὴ ἐπιθυμητὴν διεύθυνσιν. Πέραν τού-

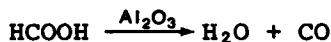
του, εάν τὰ μόρια δέν εἶναι ἀπλᾶ, εἶναι δυνατόν νά λαμβάνουν χώραν, ταυτοχρόνως, παράλληλοι ἀντιδράσεις. Εἰς τήν περίπτωσιν αὐτήν ἡ αὐξησις τῆς θερμοκρασίας θά ἐνεργοποιήσῃ, περισσότερο ἢ ὀλιγώτερον, ὅλας τάς ἀντιδράσεις αὐτάς. Εἶναι δυνατόν, μέ τήν αὐξησιν τῆς θερμοκρασίας, αἱ μὴ ἐπιθυμηταὶ ἀντιδράσεις νά εὐνοηθοῦν. Ἐπομένως ὁ τρόπος τῆς ἐνεργοποιήσεως πρέπει νά ὀδηγῇ τό σύστημα πρός τήν ἐπιθυμητήν κατεύθυνσιν. Ὡς ἐκ τούτου ἡ ἐνεργοποίησις τοῦ συστήματος, διὰ τῆς χρησιμοποίησεως καταλυτῶν, ἀποτελεῖ τήν σπουδαιότεραν μέθοδον. Καταλύται ἰν νίνο εἶναι τὰ ἔνζυμα. Ἀνεξαρτήτως τῆς φύσεως τοῦ καταλύτου, οὗτος λαμβάνει μέρος εἰς τήν ἀντίδρασιν, ὅπως καί τὰ ἀντιδρώντα. Ἡ διαφορά ἐγκείται εἰς τό γεγονός ὅτι ἀναδημιουργεῖται κατὰ τό πέρασ τῆς ἀντιδράσεως, ἀλλά ἡ φυσική μορφή αὐτοῦ δύναται νά εἶναι διάφορος.

Ἡ ἀντίληψις ὅτι οἱ καταλύται δύνανται νά ἐπιταχύνουν δεδομένην χημικήν ἀντίδρασιν, χωρίς νά καταναλίσκωνται, δέν πρέπει νά θεωρηθῇ ὡς τό χημικόν ἀνάλογον τοῦ ἀεικινήτου. Ἀπό θερμοδυναμικῆς πλευρᾶς, ὁ ρόλος τοῦ καταλύτου δέν δύναται νά εἶναι ἡ μεταβολή τῆς θέσεως ἰσορροπίας, ἀλλά περιορίζεται εἰς τήν αὐξησιν τῆς ταχύτητος τῆς προσεγγίσεως τῆς θερμοδυναμικῆς ἰσορροπίας.

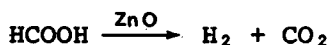
Γενικῶς, κατὰ τήν ἐνεργοποίησιν ὑπό διαλυτῶν δέν χρησιμοποιεῖται ἡ ἔκφρασις καταλύτης, ἡ ὁποία χρησιμοποιεῖται εἰς οὐσίας δρώσας εἰς, σχετικῶς, μικράς ποσότητος. Ὁ περιορισμός αὐτός δικαιολογεῖται ἀπό τό γεγονός ὅτι ὁ διαλύτης, ἐφ' ὅσον εἶναι τό ἐν περισσεΐᾳ συστατικόν, μεταβάλλει τās φυσικὰς καί χημικὰς ἰδιότητας τοῦ συστήματος, εἰς τρόπον ὥστε νά μεταβάλλεται ὄχι μόνον ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως ἀλλά νά ἐπηρεάζεται καί ἡ χημική ἰσορροπία. Ἀντιθέτως ὁ καταλύτης, ὡς ἤδη ἐλέχθη, δέν μεταβάλλει τήν θέσιν τῆς χημικῆς ἰσορροπίας. Ὁ καταλύτης δέν μεταβάλλει τήν θερμοδυναμικήν τοῦ συστήματος. Ὁδηγεῖ τήν ἀντίδρασιν δι' ἑτέρου μηχανισμοῦ, ὁ ὁποῖος σχετίζεται μέ μικροτέραν ἐνέργειαν ἐνεργοποιήσεως πρός τήν ἰσορροπίαν, χωρίς νά τήν μεταβάλλῃ. Ἐφ' ὅσον ἡ χημική ἰσορροπία εἶναι δυναμικῆς φύσεως, ὁ καταλύτης ἐπαυξάνει, ἐξ ἴσου,

καί τήν ταχύτητα τῆς ἀντιθέτου ἀντιδράσεως. Ταῦτα ἰσχύουν δι' ὅλα τά εἶδη τῶν καταλυτῶν.

Διάφοροι καταλύται δύνανται νά ὀδηγήσουν μίαν ἀντίδρα-
σιν πρὸς διαφόρους, θερμοδυναμικῶς ἐπιτρεπτάς, καταστάσεις.
Πράγματι, οἱ καταλύται χρησιμοποιοῦνται ὄχι μόνον διὰ τήν αὔ-
ξησιν τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως, ἀλλά καί διὰ τήν ἐπίτευ-
ξιν ἐκλεκτικῆς χημικῆς μεταβολῆς. Ἐπί παραδείγματι, ἡ θερ-
μική διάσπασις τοῦ HCOOH δεικνύει τήν μεγάλην ἐξειδίκευσιν
τοῦ καταλύτου. Οὕτως ἔχομεν τήν ἀντίδρασιν:



Παρουσία ZnO λαμβάνομεν:



Ἐπομένως, διαφόρου φύσεως ἐπιφάνειαι ἐπιταχύνουν διαφόρους,
παραλλήλους, διεργασίας καί τοιουτοτρόπως καθορίζουν τήν φύ-
σιν τῶν προϊόντων.

Γενικῶς, ἡ κατάλυσις ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας δεδομένου κατα-
λύτου περιλαμβάνει εἰδικὰς χημικὰς δράσεις μεταξύ ὀρισμένων
θέσεων τῆς ἐπιφανείας καί τῶν ἀντιδρώντων μορίων τοῦ ἀερίου,
τό ὁποῖον πρέπει πρῶτον νά προσροφηθῇ πρὶν ἢ λάβῃ χώραν ἡ
ἀντίδρασις.

8.3. Φύσις προσροφήσεως

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω προκύπτει ὅτι ἡ προσρόφισις εἶναι βασι-
κῆς σημασίας εἰς τήν κατάλυσιν. Ὡς ἐκ τούτου παρίσταται ἀ-
νάγκη νά γνωρίζωμεν ὀρισμένα χαρακτηριστικά αὐτῆς. Μολονότι
ἡ ἔκτασις τῆς προσροφήσεως μεταβάλλεται εὐρέως ἀπὸ συστήμα-
τος εἰς σύστημα, εἶναι δυνατόν νά διακρίνωμεν τήν προσρόφη-
σιν εἰς δύο κατηγορίας: φυσικὴν καί χημικὴν προσρόφισιν.

Κατ' ἀρχὴν ἡ διάκρισις μεταξὺ τῶν δύο τούτων τύπων προσ-
ροφήσεως ἐμφανίζεται ὡς σαφῆς. Ἡ φυσικὴ προσρόφισις ὀφείλε-
ται εἰς δυνάμεις, μεταξὺ στερεᾶς ἐπιφανείας καί προσροφουμέ-
νων μορίων, ὁμοίας μέ τὰς δυνάμεις van der Waals μεταξὺ τῶν
μορίων, αἱ ὁποῖαι ὀδηγοῦν εἰς τήν συμπύκνωσιν τῶν ἀτμῶν πρὸς
ὕγρον κ.λ.π. Ὡς ἐκ τούτου χαρακτηρίζεται καί ὡς προσρόφισις

van der Waals.

Ἡ χημική προσρόφησης περιλαμβάνει ἀνακατανομήν τῶν ἡ -
λεκτρονίων μεταξύ τοῦ ἀντιδρώντος αἰρίου καί τῆς στερεᾶς ἐ-
πιφανείας, μέ ἀποτέλεσμα τόν σχηματισμόν χημικῶν δεσμῶν·π.χ.
ἡ χημική προσρόφησης H_2 ἐπί ἐπιφανείας Ni ὀφείλεται εἰς τόν
σχηματισμόν δεσμῶν $Ni-H$ ἐπί τῆς ἐπιφανείας. Συνεπῶς ἡ χη-
μική προσρόφησης θεωρεῖται ὡς χημική ἀντίδρασις ἡ ὁποία, ὁ-
μως, περιορίζεται μόνον ἐπί τῆς ἐπιφανειακῆς (μονομοριακῆς)
στιβάδος τοῦ στερεοῦ.

Πειραματικῶς εἶναι δυνατόν νά γίνῃ διάκρισις μεταξύ τῶν
δύο εἰδῶν προσροφήσεως, ἀλλ'εἰς ὠρισμένας περιπτώσεις ἡ διά-
κρισις δέν εἶναι εὐκόλος καί ὡς ἐκ τούτου ἀπαιτοῦνται ἕτερα
κριτήρια.

Ἡ θερμότης προσροφήσεως ἀποτελεῖ τήν βᾶσιν ἐνός συνή -
θους κριτηρίου. Εἰς τήν φυσικήν προσρόφησην ἡ ἀποδιδομένη
θερμότης προσροφήσεως εἶναι γενικῶς 2-6 kcal/mole. Ἐπί πα-
ραδείγματι ἡ θερμότης τῆς φυσικῆς προσροφήσεως τοῦ Ἄργου
εἶναι 2,7 kcal/mole. Ἡ θερμότης ὑγροποιήσεως αὐτοῦ,εἰς τήν
ἀντίστοιχον θερμοκρασίαν, εἶναι 1,55 kcal/mole. Σπανίως ἡ
θερμότης προσροφήσεως ὑπερβαίνει τήν θερμότητα ὑγροποιήσε-
ως τοῦ ἀντιστοίχου αἰρίου κατά παράγοντα 2 ἢ 3, ἀλλά διεπι-
στώθησαν καί τιμαί μέχρι καί 20 kcal/mole. Εἰς τήν χημικήν
προσρόφησην ἔχομεν συνήθως μεγάλας τιμάς αἱ ὁποῖαι ἀντιστοι-
χοῦν πρός τήν ἀποδιδομένην θερμότητα κατά τὰς χημικάς μετα-
βολάς (20 - 200 kcal/mole). Σπανίως ἔχομεν τιμάς κάτωθεν τῶν
20kcal/mole, ἀλλ'ἐν πάσῃ περιπτώσει διεπιστώθησαν τιμαί ἀ-
νάλογοι πρός τήν φυσικήν προσρόφησην. Ἐπίσης δέν πρέπει νά
παραλείψωμεν τὰς περιπτώσεις ἐνδοθέρμου χημικῆς προσροφήσε-
ως.

Ἐν δεύτερον κριτήριο διακρίσεως μεταξύ τῶν δύο εἰδῶν
προσροφήσεως ἀποτελεῖ ἡ διάφορος ταχύτης προσροφήσεως. Ἐφ'
ὅσον ἡ φυσική προσρόφησης, ὡς καί ἡ ὑγροποιήσις, δέν ἀπαι-
τοῦν πρακτικῶς ἐνεργοποίησιν, ἔπεται ὅτι ἡ ταχύτης τῆς φυ-
σικῆς προσροφήσεως εἶναι μεγάλη. Ἀντιθέτως ἡ χημική προσρό-
φησης, ἀπαιτοῦσα ἐνεργοποίησιν, δέν εἶναι συνήθως ταχεῖα.Τό

κριτήριο τουτο είναι χρήσιμον, ως και η θερμότης προσροφή -
σεως, αλλά δύναται νά οδηγήση είς λανθασμένα συμπεράσματα,
έφ' όσον δέν ληφθοῦν ὑπ' όψιν και άλλα κριτήρια. 'Επί παραδεί-
γματι η χημική προσρόφησης του H_2 επί καθαρᾶς μεταλλικῆς έπι-
φανείας, είς θερμοκρασίαν του ὑγροῦ άζώτου, είναι ταχεῖα, ένῳ
η φυσική προσρόφησης ὑδρογονανθράκων επί ὠρισμένων πορωδῶν
έπιφανειῶν είναι λίαν βραδεῖα, λόγω του βραδυτέρου σταδίου
τῆς διαχύσεως. Κατ' ανάλογον τρόπον διαφέρει και η ταχύτης έκ-
ροφήσεως, λόγω διαφορᾶς είς τήν ενέργειαν ενεργοποιήσεως αὐ-
τῆς.

"Ετερον κριτήριο αποτελεί η περιοχή θερμοκρασιῶν είς τήν
όποιαν λαμβάνει χώραν η προσρόφησης. 'Η φυσική προσρόφησης
λαμβάνει χώραν είς θερμοκρασίας πλησίον του σημείου ζέσεως του
αερίου, είς δεδομένην πίεσιν, ένῳ η χημική προσρόφησης είς
θερμοκρασίας σημαντικῶς ὑψηλοτέρας του σημείου ζέσεως του αε-
ρίου, λόγω τῶν ισχυροτέρων δυνάμεων (π.χ. NH_3 επί Sb είς
 $800^{\circ}C$). Βεβαίως τό κριτήριο αυτό δύναται νά οδηγήση είς έ-
σφαλμένα συμπεράσματα, εάν ληφθῆ μόνον τουτο ὑπ' όψιν, ως π.χ.
είς τήν περίπτωσιν λίαν πορώδους ὑλικοῦ. Είς τοιαῦτα στε-
ρεά, η φυσική προσρόφησης δύναται νά είναι μεγάλης έκτάσεως.

'Η φυσική προσρόφησης είς δεδομένην θερμοκρασίαν (ίση -
θερμος προσρόφησης) και είς πίεσιν πλησίον τῆς τάσεως ατμῶν
του προσροφουμένου αύξάνει λίαν ταχέως και οδηγεῖ, τελικῶς,
είς ὑγροποίησιν επί τῆς έπιφανείας. 'Η φυσική προσρόφησης εί-
ναι γενικῶς άντιστρεπτή, ὑπό τήν έννοιαν ότι, δι' έλαττώσεως
τῆς πιέσεως, τό προσροφηθέν αέριον ὑφίσταται έκρόφησης κατά
μήκος τῆς καμπύλης τῆς ίδίας ίσοθέρμου. 'Εξάίρεσιν του κανό-
νος αὐτοῦ ἔχομεν όταν ὁ προσροφητής συνίσταται έκ πολλῶν λε-
πτῶν πόρων. Τουτο καταφαίνεται έκ τῆς γνωστῆς σχέσεως Kelvin, η
όποία δίδει τήν τάσιν ατμῶν ὑγροῦ ὑπεράνω έπιπέδου έπιφα-
νείας έν σχέσει πρός τήν αντίστοιχον τοιαύτην ὑπεράνω καμπύ-
λης έπιφανείας:

$$\ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = - \frac{2\sigma v \cos \alpha}{rRT} \quad (8.1)$$

όπου v ὁ γραμμομοριακός ὄγκος του ὑγροῦ, α η γωνία συνεπα -
φῆς, P_0 η τάσις ατμῶν ὑπεράνω έπιπέδου έπιφανείας, και σ η

έπιφανειακή τάσις τοῦ ὑγροῦ.

Ἐφ' ὅσον ἡ τάσις ἀτμῶν τοῦ ὑγροῦ ἐλαττοῦται εἰς κοίλην ἐπιφάνειαν (ὡς π.χ. ἐντός τῶν τριχοειδῶν σωλήνων στερεοῦ), ἔπεται ὅτι ἡ συμπύκνωσις, ἐντός τῶν τριχοειδῶν σωλήνων, διευκολύνεται ἐνῶ, ἀντιστρόφως, παρεμποδίζεται ἡ ἐξάτμισις. Κατὰ συνέπειαν εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς συμπυκνώσεως ἐντός τῶν τριχοειδῶν σωλήνων τῆς ἐπιφανείας, ἡ ἰσόθερμος προσροφήσεως δεικνύει ὑστέρησιν κατὰ τὴν ἐκρόφησιν. Εἰς χαμηλάς θερμοκρασίας ἡ χημικὴ προσρόφησις δέν εἶναι ἀντιστρεπτή. Γενικῶς, τὸ στερεόν πρέπει νά θερμανθῆ εἰς ὑψηλάς θερμοκρασίας, καί ὑπὸ κενόν, διὰ νά ἀπομακρυνθῆ τὸ χημικῶς προσροφηθέν ἀέριον. Εἰς πολλὰς περιπτώσεις τὸ ἐκροφούμενον ἀέριον δέν εἶναι τὸ αὐτὸ μὲ τὸ ἀρχικῶς προσροφηθέν. Ἐπὶ παραδείγματι, μετὰ τὴν προσρόφησιν O_2 ἐπὶ C εἰς $150^\circ K$, εἰς ὑψηλὴν θερμοκρασίαν καί ὑπὸ κενόν, ἡ ἐκρόφησις δίδει CO .

Τέταρτον κριτήριον, διὰ τὴν διάκρισιν τῶν δύο τύπων προσροφήσεως, εἶναι ὁ βαθμὸς τῆς ἐξειδικεύσεως εἰς τὰς ἀντιδράσεις ἀερίου-στερεοῦ. Ἐφ' ὅσον ἡ χημικὴ προσρόφησις εἶναι μία χημικὴ ἀντίδρασις, ἔπεται ὅτι ἐάν ἐν ἀέριον προσροφῆται χημικῶς ἐπὶ μιᾶς ἐπιφανείας, δέν σημαίνει ὅτι τὸ αὐτὸ ἀέριον θά προσροφηθῆ χημικῶς κατὰ τὸν αὐτὸν τρόπον, ἐπὶ ἐτέρας ἐπιφανείας, ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας. Εἰς τὴν φυσικὴν προσρόφησιν τοιαύτη ἐκλεκτικότης εἰς μεγάλον βαθμόν, δέν δύναται νά παρατηρηθῆ, ἐφ' ὅσον αὐτὴ σχετίζεται μὲ τὴν ὑγροποίησιν τοῦ ἀερίου. Ἄλλὰ καί εἰς τὸ κριτήριον τοῦτο ὑπάρχουν, ὡς καί προηγουμένως, περιορισμοί. Ἐπίσης ἡ ἔκτασις τῆς προσροφήσεως ἐπὶ ἐπιφανείας γνωστοῦ ἐμβαδοῦ δύναται νά χρησιμεύσῃ μόνον ὡς ἔνδειξις, καθ' ὅσον ἡ χημικὴ προσρόφησις δέν ἐκτείνεται πέραν τῆς μονομοριακῆς στιβάδος, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὴν φυσικὴν προσρόφησιν.

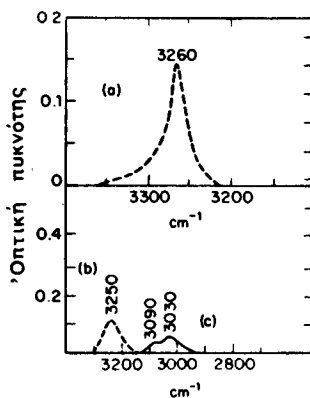
Τελευταίως μία λίαν ἐπιτυχὴς προσέγγισις εἰς τὴν διάκρισιν τῆς χημικῆς ἐκ τῆς φυσικῆς προσροφήσεως εἶναι ἡ IR φασματοσκοπία, βασιζομένη εἰς τὴν ὑπαρξίν διαφορῶν εἰς τὸ ὑπέρυθρον φάσμα τῶν προσροφουμένων μορίων. Γενικῶς, εἶναι δυνατόν νά χρησιμοποιηθοῦν ὄλαι αἱ φυσικαὶ μέθοδοι, ὡς ἠλεκτρονικὰ φάσματα τῶν προσροφουμένων μορίων, ὁ πυρηνικὸς μαγνητικὸς συ-

τονισμός (nmr), ή μέθοδος esr, αλλά και άλλαι τεχνικαί αϊ δ-ποῖται βασίζονται εἰς τήν ὑπαρξιν διαφορῶν εἰς ὠρισμένας ἰδι-ότητας τοῦ στερεοῦ καταλύτου, ὡς π.χ. μετρήσεις τῆς ἡλεκτρι-κῆς ἀντιστάσεως αὐτοῦ κλπ.

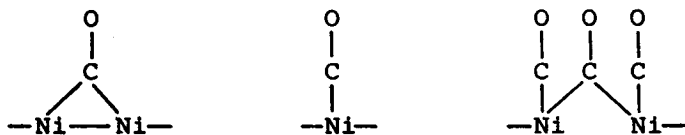
Τό σχῆμα (8.1) δεικνύει τό IR φάσμα ἀκετυλενίου ἐν δια-λύματι καί προσροφηθέντος ἐπί ἐπιφανείας SiO_2 καί τῆς ἰδίας ἐπιφανείας κεκαλυμμέ-νης διά Pd. Τό φάσμα προσ-ροφήσεως ἐπί SiO_2 (b) εἶναι ὁμοιον πρός τό φάσμα ἐν δια-λύματι (a), ἐκτός μιᾶς μι-κρᾶς μετατοπίσεως πρός μικρο-τέρας συχνότητος. Ἡ περίπτω-σις (b) ἀντιστοιχεῖ εἰς φυ-σικήν προσρόφησιν. Τό φάσμα ὁμοῦ προσροφήσεως ἐπί Pd εἶναι διάφορον (c).

Δυνάμεθα νά συμπεράνωμεν ὅτι ἡ τελευταία περίπτωσις ἀντιστοι-χεῖ εἰς σχηματισμόν νέων δεσμῶν.

Ἡ παρατήρησις ὅτι ἔχομεν νέας ταινίας προσροφήσεως εἰς τήν ὑπέρυθρον περιοχὴν τοῦ φάσματος, δύναται νά ληφθῆ ὡς ἐν-δειξις χημικῆς προσροφήσεως. Ἐν τούτοις ὁμοῦ τό ἀντίθετον δέν ἰσχύει. Ἐάν κατά τήν ἀλληλεπίδρασιν προσροφητοῦ καί προσροφουμένου δέν παρατηρηθῆ νέα ταινία (ἢ νέαί ταινίαί) δέν πρέπει νά θεωρηθῆ ὅτι δέν ὑπάρχει χημική προσρόφησις, διότι εἶναι δυνατόν, δι' ἄλλους λόγους, ὁ νέος δεσμός νά μήν εἶναι ἐνεργός εἰς τήν ὑπέρυθρον περιοχὴν. Εἰς περίπτωσιν κατά τήν ὁποίαν ἔχομεν πολλὰς νέας ταινίας, εἰς διάφορα μήκη κύματος, θεωρεῖται ὅτι αἱ ταινίαί αὐταί ἀντιστοιχοῦν εἰς διαφόρους ἔδρας πολυκρυσταλλικοῦ στερεοῦ, ἢ ὅτι ἔχομεν διάφορον σύν-δεσιν, ἔξαρτωμένην ἐκ τῶν συνθηκῶν π.χ.



Σχ. 8.1.



Διά τουτο πρέπει νά ληφθοῦν συλλογικῶς ὄλα τά κριτήρια ταῦτα, ὥστε νά δυνηθῶμεν νά συμπεράνωμεν περί τοῦ εἴδους τῆς προσροφήσεως.

8.4. Περιγραφή τῶν διεργασιῶν προσροφήσεως διά δια- γραμμάτων δυναμικῆς ἐνεργείας

ὑπό τῶν Lennard-Jones ἐδείχθη ὅτι, βάσει τοῦ πεδίου δυ-
νάμεων van der Waals ἐκτός τῆς στερεᾶς ἐπιφανείας, εἶναι δυ-
νατόν νά ὑπολογισθῇ, κατά προσέγγισιν, ἡ θερμότης τῆς φυσικῆς
προσροφήσεως διαφόρων ἀερίων ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τῶν στε-
ρεῶν. Γενικῶς ἡ ἐνέργεια ἀλληλεπιδράσεως εἰς μίαν φυσικὴν
προσρόφησιν δύναται νά παρασταθῇ ὑπὸ ἐξισώσεως παρομοίας πρὸς
τὴν γνωστὴν δυναμικὴν συνάρτησιν

$$V_{(r)} = k_r r^{-n} - k_a r^{-m} \quad (8.2)$$

ὅπου k_r , k_a , n , m εἶναι σταθεραί, ἐκ τῶν ὁποίων ἡ πρώτη ἀ-
ναφέρεται εἰς τὰς ἀπωστικὰς δυνάμεις, ἡ δευτέρα εἰς τὰς ἐλ-
κτικὰς τοιαύτας, τὰ n, m ἔχουν διὰ σφαιρικά μόρια τιμὰς 12
καὶ 6 ἀντιστοίχως καὶ r εἶναι ἡ ἀπόστασις μεταξὺ τοῦ ζεύ-
γους τῶν μορίων. Εἰς τὴν ἀπόστασιν ἰσορροπίας r_e ἔχομεν:

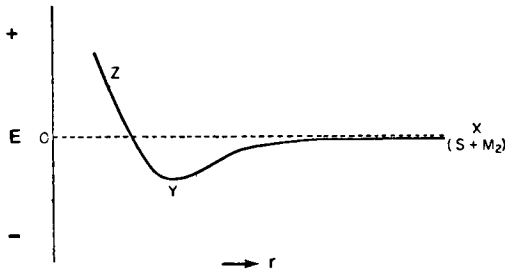
$$\frac{dV(x)}{dx} = mk_a r_e^{-m-1} - nk_r r_e^{-n-1} = 0 \quad (8.3)$$

εἶτε
$$k_r = \frac{m}{n} k_a r_e^{n-m} \quad (8.4)$$

καὶ
$$V_e = k_a r_e^m \left(\frac{m}{n} - 1 \right) \quad (8.5)$$

Μολονότι ἡ μορφή τῆς δυναμικῆς συναρτήσεως, ἡ ὁποία
ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς δομῆς τοῦ στερεοῦ, δέν ἀναμένεται νά συμ-
πίπτῃ, εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς φυσικῆς προσροφήσεως, διὰ τὰ
διάφορα συστήματα, ἐν τούτοις ἡ ἐξίσωσις (8.2), εἰς πολλάς
περιπτώσεις, ὀδηγεῖ εἰς τιμὰς φυσικῆς προσροφήσεως αἱ ὁποῖ-
αι συμφωνοῦν μετὰ τοῦ πειράματος, ἐφ' ὅσον αἱ δυνάμεις ἔλξε-
ως van der Waals θεωρηθοῦν ὡς μεγαλυτέρας ἐμβελείας, ἥτοι εἰς

τήν άνωτέρω έξίσωσιν, αντί r^{-6} πρέπει νά τεθῆ r^{-3} . Ἡ μεγαλύτερα αὐτή έμβέλεια τῶν έλκτικῶν δυνάμεων άποτελεῖ τήν βασικήν αίτίαν διά τήν όποίαν τά άέρια προσροφοῦνται φυσικῶς επί τῆς στερεᾶς έπιφανείας, εἰς πιέσεις μικροτέρας άπό εκείνας εἰς τάς όποίας συμπυκνοῦνται πρός ὑγρά ἢ στερεά. Βεβαίως, εἰς τήν περίπτωσην πολικῶν μορίων, ὑπάρχει καί ηλεκτρική διπολική επίδρασις (καί τετραπολική τοιαύτη) μεταξύ τῶν προσροφουμένων διπόλων καί τοῦ ηλεκτρικοῦ πεδίου επί τῆς έπιφανείας.

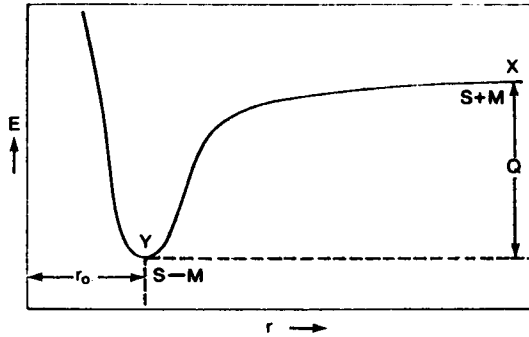


Σχ. 8.2.

Τό σχῆμα (8.2) παριστᾶ τήν γενικήν μορφήν τῆς καμπύλης δυναμικῆς ένεργείας, συναρτήσεϊ τῆς άποστάσεως, r , εκ τῆς έπιφανείας, τῆς άναφερομένης εἰς τήν φυσικήν προσρόφησην τοῦ μορίου τοῦ άερίου M_2 επί τῆς έπιφανείας τοῦ στερεοῦ S .

Ἡ θερμότης προσροφήσεως δίδεται εκ τῆς διαφορᾶς τῆς δυναμικῆς ένεργείας μεταξύ τῶν καταστάσεων X , όταν τό μόριον εἶναι λίαν άπομεμακρυσμένον καί Y όταν τοῦτο εὑρίσκεται εἰς τήν άπόστασιν ίσορροπίας, r_0 , εκ τῆς έπιφανείας. Ἡ δυναμική ένέργεια, έν συνεχείᾳ, αὔξάνει ταχέως μέ έλάττωσιν τῆς άποστάσεως εκ τῆς έπιφανείας, καθ' όσαυ τελικῶς ὑπερισχύουν αἱ άπωστικαί δυνάμεις λόγω έπικαλύψεως τῶν ηλεκτρονιακῶν νεφῶν (κατάστασις Z), ότε καί ικανοποιεῖται ἡ άπαίτησις ότι δύο μόρια δέν δύνανται νά καταλαμβάνουν τήν αὐτήν θέσιν επί τῆς έπιφανείας.

Μεταβαίνοντες ἤδη εἰς τήν χημικήν προσρόφησην τῶν αντιδρώντων ατόμων, M , ὡς π.χ. ατόμων ὑδρογόνου, επί τῆς στερεᾶς έπιφανείας, S , θά έχωμεν τό σχῆμα (8.3).



Σχ. 8.3.

Τοιοῦτον διάγραμμα προσομοιάζει πρὸς τὴν γνωστὴν καμπύλην τοῦ Morse, ἡ ὁποία διὰ μικρὰς ἀπομακρύνσεις ἐκ τῆς θέσεως ἰσορροπίας λαμβάνει παραβολικὴν μορφήν. Ἡ θερμότης τῆς χημικῆς προσροφήσεως, Q , ἰσοῦται ἀριθμητικῶς πρὸς τὴν διαφορὰν μεταξὺ τῶν ἐνεργειακῶν σταθμῶν X καὶ Y . Ὁ πλήρης θεωρητικὸς ὑπολογισμὸς τῆς καμπύλης τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας διὰ τὴν χημικὴν προσρόφησιν εἶναι, ἐπὶ τοῦ παρόντος, ἀδύνατος, λόγῳ τοῦ γεγονότος ὅτι δὲν γνωρίζομεν ἐπακριβῶς τὰς δρώσας κατὰ τὴν χημικὴν προσρόφησιν δυνάμεις, τὴν ἀκριβῆ δομὴν τῆς ἐπιφανειακῆς στιβάδος τοῦ στερεοῦ καὶ γενικώτερον τὴν κβαντομηχανικὴν λύσιν τοῦ προβλήματος συστημάτων ἐκ πολλῶν σωματίων. Ἐν πάσῃ ὁμως περιπτώσει, δύναται νὰ κατασκευασθῇ τὸ γενικὸν σχῆμα τῆς καμπύλης τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας, μὲ μεγαλυτέραν ἢ μικροτέραν ἀκρίβειαν, ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι ἔχομεν ὠρισμένας πληροφορίας ἐπὶ τῆς φύσεως τῶν προσροφούντων καὶ προσροφουμένων ἀτόμων, τὴν θερμότητα τῆς χημικῆς προσροφήσεως, μὲ τὴν ἀνάλογον ἀκρίβειαν, κλπ. θὰ ἀπετέλει δὲ σφάλμα ἐάν δεχθῶμεν ὅτι ὁ ὑπολογισμὸς τῆς θερμότητος τῆς χημικῆς προσροφήσεως δὲν παίζει σημαντικὸν ρόλον εἰς τὴν μελέτην τῆς χημικῆς προσροφήσεως καὶ κατ'ἐπέκτασιν τῆς καταλύσεως.

Ὁ δημιουργούμενος κατὰ τὴν χημικὴν προσρόφησιν χημικὸς δεσμὸς εἶναι ἰοντικοῦ, ὁμοιοπολικοῦ κλπ. χαρακτήρος, καὶ τὰ προσροφηθέντα ἄτομα ἢ μόρια δύναται νὰ θεωρηθοῦν ὡς προσροφηθέντα ἰόντα ἢ προσροφηθέντα δίπολα, εἰς τὰ ὁποῖα ὁ προσανατολισμὸς, ὡς πρὸς τὸν προσροφητήν, ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς φύσε-

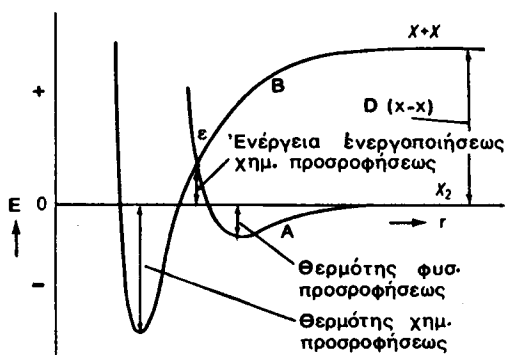
ως τής χημικής αντίδρασεως.

Είς τά μέταλλα καθίσταται έμφανής ή σημασία του πεδίου του κρυστάλλου, ως σοβαρού παράγοντος τής καταλυτικής δράσεως, βάσει τής θεωρίας του σθένους. Κατά συνέπειαν είς τās έπιφανείας τών μετάλλων, π.χ. άτομα K επί W, αναμένεται ότι ή θερμότης τής χημικής προσροφήσεως θά σχετίζεται, έκτός τών άλλων, μέ τό δυναμικόν ίονισμού του K και τό έργον έξαγωγής του προσροφούντος μετάλλου (W).

Αί συνθήκαι μετατροπής είς τήν κατάστασιν τής χημικής προσροφήσεως διά διασπάσεως τών φυσικώς προσροφουμένων μορίων δύνανται νά περιγραφούν διά τής καμπύλης τής δυναμικής ένεργείας. Θεωρήσωμεν τήν προσρόφησην του ύδρογόνου επί τής έπιφανείας του χαλκού. Έν διάγραμμα Lennard-Jones τής προσροφήσεως δίδεται είς τό σχήμα (8.4). Η καμπύλη A αναφέρεται είς τήν φυσικήν προσρόφησην του μοριακού ύδρογόνου και ή καμπύλη B είς τήν χημικήν προσρόφησην του ατομικού ύδρογόνου πρός σχηματισμόν δύο δεσμών Cu-H ήτοι:



Η σχέσις δύναται, γενικώτερον, νά γραφῆ ώς:



Σχ. 8.4.

$D(X-X)$ είναι ή ένέργεια διασπάσεως του δεσμού $X-X$ του μορίου X_2 . Τό έλάχιστον παριστᾶ τήν θερμότητα χημικής προσροφήσεως, ή θέσις του δέεϋρίσκειται είς μικροτέραν απόστασιν από

τήν στερεάν επιφάνειαν, έν σχέσει πρός τό άβαθές ελάχιστον εϊς τήν καμπύλην τής φυσικής προσφορήσεως Α. Έκ τών καμπυλών παρατηροϋμεν ότι άρχικώς έχομεν φυσικήν προσρόφησιν. Έάν δέν ύπῆρχεν αύτή, τότε ή ένέργεια ένεργοποιήσεως, διά τήν χημικήν προσρόφησιν, θά ήτο ίση πρός τήν ένέργειαν διασπάσεως τοϋ προσροφουμένου μορίου. Έκ τοϋ ίδίου σχήματος προκύπτει ότι τό μόριον προσεγγίζει τήν επιφάνειαν τοϋ στερεοϋ κατά μήκος διαδρομής μικροτέρας ένεργείας.

Μετάβασις άπό τήν φυσικήν προσρόφησιν εϊς τήν χημικήν τοιαύτην λαμβάνει χώραν εϊς τό σημείον ε, εϊς τό όποϊον τέμνονται αι δύο καμπύλαι και ή ένέργεια, εϊς τόν σημείον τουτο, ίσοϋται πρός τήν ένέργειαν ένεργοποιήσεως τής χημικής προσροφήσεως. Δηλαδή, εάν τό φυσικώς προσροφηθέν μόριον δύναται νά άποκτήση τήν άπαιτουμένην ένέργειαν ένεργοποιήσεως, ώστε νά προσεγγίση τήν επιφάνειαν τοϋ μετάλλου και φθάση εϊς τό σημείον ε τής καμπύλης Α, τότε δύναται νά μεταπέση εϊς τήν καμπύλην Β και νά προσροφηθῆ χημικώς ως άτομικόν Χ. Η άπόστασις τοϋ ε άπό τό ελάχιστον τής δυναμικής ένεργείας εϊναι ή ένέργεια έκροφήσεως. Τό μέγεθος τής ένεργείας ένεργοποιήσεως έξαρτάται έκ τής μορφής τών καμπυλών τής φυσικής και χημικής προσροφήσεως, ή όποία και μεταβάλλεται άπό συστήματος εϊς σύστημα. Επί παραδειγματι εϊναι μικρά διά τήν χημικήν προσρόφησιν τοϋ Η₂ εϊς πολλάς μεταλλικάς επιφανείας.

Έάν ή ένέργεια ένεργοποιήσεως τής χημικής προσροφήσεως εϊναι λίαν μεγάλη, ή ταχύτης τής χημικής προσροφήσεως εϊς χαμηλάς θερμοκρασίας δύναται νά εϊναι τόσον μικρά, ώστε, πρακτικώς, νά παρατηρηθῆ μόνον ή φυσική προσρόφησις.

8. 5. Ένδόθερμος προσρόφησις

Η παραδοχή ότι όλαι αι προσροφήσεις εϊναι έξώθερμοι εϊναι ίσοδύναμος μέ τήν έκφρασιν ότι ένδόθερμοι προσροφήσεις δέν δύνανται νά λάβουν χώραν. Τό πρόβλημα όμως τής παραδοχής αύτης δέν εϊναι άπλοϋ άκαδημαϊκοϋ ένδιαφέροντος. Η ένδόθερμος προσρόφησις παίζει ιδιαίτερον ρόλον εϊς ώρισμένας έτερογενείς καταλυτικές άντιδράσεις.

Η παραδοχή ότι δέν έχομεν ένδόθερμον φυσικήν προσρόφη-

σιν βασίζεται επί των ἑξῆς: Ἐφ' ὅσον εἰς μίαν αὐθόρμητον διεργασίαν πρέπει νά ἔχωμεν ἐλάττωσιν τῆς ἐλευθέρας ἐνθαλπίας ($\Delta G < 0$) καί ἐφ' ὅσον ἡ φυσική προσρόφησης ἀποτελεῖ μίαν διεργασίαν ἡ ὁποία συνοδεύεται ἀπό ἐλάττωσιν τῆς ἐντροπίας, τότε, βάσει τῆς σχέσεως

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (8.7)$$

ἡ ΔH , ἡ ἐνθαλπία προσροφήσεως, πρέπει νά εἶναι ἀρνητική. Ἄρα ἡ προσρόφησης εἶναι ἐξώθερμος. Ἡ ἐλάττωσις τῆς ἐντροπίας προκύπτει ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι ὁ ἀριθμός τῶν βαθμῶν ἐλευθερίας, εἰς τήν κατάστασιν προσροφήσεως, εἶναι μικρότερος τοῦ ἀντιστοίχου ἀριθμοῦ εἰς τήν ἀέριον κατάστασιν. Τό γεγονός, συνεπῶς, ὅτι δέν παρατηρήθη μέχρι τοῦδε ἐνδόθερμος φυσική προσρόφησης δέν εἶναι περίεργον. Εἰς τήν φυσικήν προσρόφησην ἡ μεταβολή τῆς ἐντροπίας εἶναι πάντοτε, ὡς ἐλέχθη, ἀρνητική καθ' ὅσον εἶναι, βασικῶς, ἕν φαινόμενον συμπυκνώσεως, ἐπί τοῦ προσροφητοῦ, ἀνάλογον πρός τήν ὑγροποίησιν.

Εἰς τήν χημικήν προσρόφησην ἔχομεν χημικήν ἀντίδρασιν, περιλαμβάνουσαν διάσπασιν καί σχηματισμόν χημικῶν δεσμῶν. Καί ὅπως μερिकाί χημικαί ἀντιδράσεις εἶναι ἐνδόθερμοι, καθ' ὅμοιον τρόπον, ἀναμένεται ὅτι καί ὠρισμένα ἐπιφανειακά ἀντιδράσεις δύνανται νά εἶναι ἐνδόθερμοι. Συνηθίζεται εἰς τήν προσρόφησην καί ἑτερογενῆ κατάλυσιν νά χαρακτηρίζεται ὡς ἐξώθερμος ἡ προσρόφησης, ὅταν ἡ θερμότης προσροφήσεως Q ἔχει θετικήν τιμήν, ἥτοι, $Q = -\Delta H$.

8. 6. Ἰσόθερμος προσροφήσεως

Ἐκ τῆς πειραματικῆς μελέτης τῆς ἰσορροπίας κατανομῆς ἐνός ἀερίου, μεταξύ τῆς ἐπιφανείας προσροφήσεως καί τῆς ἀερίου φάσεως, διεπιστώθη ὅτι αὐτή ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς πιέσεως, τῆς θερμοκρασίας, τῆς φύσεως καί τοῦ μεγέθους ἐπιφανείας τοῦ προσροφητοῦ ὡς καί ἐκ τῆς φύσεως τοῦ ἀερίου. Ἡ ἰσόθερμος προσροφήσεως δεικνύει τήν ἐξάρτησιν τῆς προσροφουμένης ποσότητος ἐκ τῆς πιέσεως ἰσορροπίας τοῦ ἀερίου, ὑπό σταθεράν θερμοκρασίαν.

Ἡ μέθοδος BET (Brunauer-Emmett-Teller) εἶναι ἡ πλέον ἐπιτυχῆς μέθοδος διὰ τὴν μελέτην φυσικῆς προσροφήσεως, εἰς μονομοριακὰς καὶ πολυμοριακὰς στιβάδας. Διὰ τῆς μεθόδου αὐτῆς εἶναι δυνατὴ ἡ μέτρησις τῆς ἐπιφανείας τοῦ στερεοῦ.

Ἐκ τῶν διαφόρων ἰσοθέρμων σημασίαν, εἰς τὴν κινητικὴν ἐρμηνείαν τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων ἐπὶ ἐπιφανειῶν, ἔχει ἡ ἰσόθερμὸς Langmuir.

Ἡ κινητικὴ παραγωγή τῆς ἐξισώσεως Langmuir βασίζεται ἐπὶ τῶν ἐξῆς παραδοχῶν: (α) τὰ μόρια προσροφοῦνται ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ στερεοῦ εἰς ὠρισμένας μόνον θέσεις (ἐνεργὰ κέντρα), (β) ἕκαστον ἐνεργὸν κέντρον δύναται νὰ δέχεται ἕν καὶ μόνον προσροφούμενον μόριον καὶ (γ) ἡ ἐνέργεια τῶν προσροφουμένων μορίων εἶναι ἡ αὐτὴ εἰς ὅλα τὰ κέντρα τῆς ἐπιφανείας, ἀνεξαρτήτως τῆς ἀπουσίας ἢ παρουσίας ἐτέρων μορίων εἰς γειτονικά κέντρα. Συνεπῶς δὲν ὑπάρχει ἀλληλεπίδρασις μεταξὺ τῶν μορίων εἰς τὰ διάφορα κέντρα.

Ἐάν θ εἶναι τὸ κλάσμα τῆς κατειλημμένης μονομοριακῆς στιβάδος τῆς ἐπιφανείας ὑπὸ τῶν προσροφηθέντων μορίων εἰς χρόνον t , ἡ ταχύτης ἐκροφήσεως τῶν μορίων ἐκ τῆς ἐπιφανείας εἶναι ἀνάλογος τοῦ θ , ἥτοι ἴση πρὸς $k_d\theta$ ὅπου k_d εἶναι σταθερά, εἰς σταθεράν θερμοκρασίαν T . Ἡ ταχύτης προσροφήσεως τῶν μορίων ἐπὶ τῆς μὴ κατειλημμένης ἐπιφανείας $1-\theta$ εἶναι ἀνάλογος αὐτῆς καὶ τῆς ταχύτητος, μετὰ τῆς ὁποίας τὰ μόρια προσπίπτου ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας καὶ ἡ ὁποία, διὰ δεδομένην θερμοκρασίαν, εἶναι ἀνάλογος τῆς πιέσεως τοῦ ἀερίου. Συνεπῶς ἡ ταχύτης προσροφήσεως εἶναι $k_a(1-\theta)P$. Κατὰ τὴν ἰσορροπίαν, ἡ ὁποία δύναται νὰ παρασταθῇ ὑπὸ τοῦ σχήματος

$$G + \text{---} \overset{!}{S} \text{---} \xrightleftharpoons[k_d]{k_a} \text{---} \overset{!}{S} \text{---} \quad (8.8)$$

ἡ ταχύτης προσροφήσεως ἐξισοῦται μέ τὴν ταχύτητα ἐκροφήσεως, ἥτοι:

$$k_d\theta = k_a(1-\theta)P \quad (8.9)$$

$$\theta = \frac{k_aP}{k_d + k_aP} = \frac{bP}{1 + bP} \quad (8.10)$$

$$\epsilon \text{ίτε} \quad \frac{\theta}{1-\theta} = bP \quad (8.11)$$

όπου $b = \frac{k_a}{k_d}$ και k_a, k_d αί σταθεραί ταχύτητος προσροφήσεως και έκροφήσεως.

Ἡ ἐξίσωσις (8.9) εἶναι γνωστή ὡς ἰσόθερμος Langmuir. Ἀποτελεῖ ὁμοῦς ἰδανικὴν περίπτωσιν.

Ἡ παραγωγή αὐτῆ τῆς ἐξισώσεως Langmuir συγκαλύπτει τὴν σημασίαν τῆς σταθερᾶς b . Διὰ τοῦτο παρίσταται ἀνάγκη νά θεωρησώμεν λεπτομερέστερον τὴν κινητικὴν παραγωγὴν τῆς ἐξισώσεως αὐτῆς. Ἡ ταχύτης τῆς χημικῆς προσροφήσεως ἐξαρτᾶται: α) ἐκ τῆς πιέσεως, καθ' ὅσον καθορίζει τὸν ἀριθμὸν τῶν συγκρούσεων τῶν μορίων μετὰ τῆς ἐπιφανείας, β) ἐκ τῆς ἐνεργείας ἐνεργοποιήσεως E_a τῆς προσροφήσεως, γ) ἐκ τοῦ κλάσματος τῆς μὴ κατειλημμένης ἐπιφανείας, $f(\theta)$, τὸ ὁποῖον ἰσοῦται πρὸς $1-\theta$ καὶ δ) ἐκ τοῦ συντελεστοῦ συμπυκνώσεως, σ , (ἢ στερεοχημικοῦ παράγοντος), ὁ ὁποῖος παριστᾶ τὸ κλάσμα τῶν μορίων τῶν ἐχόντων τὴν ἀναγκαίαν διὰ τὴν προσρόφησιν ἐνέργειαν ἐνεργοποιήσεως. Συνεπῶς ἡ ταχύτης, u , τῆς χημικῆς προσροφήσεως δίδεται ὑπὸ τῆς σχέσεως:

$$u_1 = \frac{\sigma P}{(2\pi mkT)^{1/2}} f(\theta) e^{-E_a/RT} \quad (8.12)$$

ὅπου $P/(2\pi mkT)^{1/2}$ εἶναι ὁ ἀριθμὸς τῶν μορίων, μάζης m , τὰ ὅποια προσπίπτουν ἐπὶ τῆς μονάδος ἐπιφανείας εἰς τὴν μονάδα τοῦ χρόνου, ὡς τοῦτο προκύπτει, κατὰ τὰ γνωστά, ἐκ τῆς κινητικῆς θεωρίας τῶν ἀερίων.

Ἡ ταχύτης ἐκροφήσεως, u_{-1} , εἶναι:

$$u_{-1} = k_{-1} \Phi(\theta) e^{-E_d/RT} \quad (8.13)$$

ὅπου k_{-1} ἡ σταθερά ταχύτητος τῆς ἐκροφήσεως, $\Phi(\theta)$ παριστᾶ τὴν συνάρτησιν τοῦ ποσοστοῦ τῆς κατειλημμένης καὶ διαθέσιμου πρὸς ἐκρόφησιν ἐπιφανείας καὶ εἶναι $\Phi(\theta) = \theta$, ὅταν ἕκαστον μόριον καταλαμβάνει μίαν θέσιν ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας. E_d εἶναι ἡ ἐνέργεια ἐνεργοποιήσεως τῆς ἐκροφήσεως.

Εἰς τὴν ἰσορροπίαν $u_1 = u_{-1}$ καὶ ἄρα:

$$P = (2\pi mkT)^{1/2} \frac{k_{-1}}{\sigma} \frac{\Phi(\theta)}{f(\theta)} e^{\left(\frac{-E_d + E_a}{RT}\right)} \quad (8.14)$$

Ἡ διαφορὰ μεταξύ τῆς ἐνεργείας ἐνεργοποιήσεως ἐκροφήσεως καί προσροφήσεως δίδει τὴν θερμότητα προσροφήσεως Q . Εἰς τὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν ἕν μόριον καταλαμβάνει ἕν μόνον κέντρον ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας, $\Phi(\theta) = \theta$ καί $f(\theta) = 1 - \theta$, τότε:

$$P = (2\pi mkT)^{1/2} \frac{k_{-1}}{\sigma} e^{-Q/RT} \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (8.15)$$

Ἐάν λάβωμεν ὑπ' ὄψιν τὴν παραδοχὴν (γ) εἰς τὴν ἰσόθερμον Langmuir, ὅτι δηλαδή ἡ θερμότης προσροφήσεως Q εἶναι σταθερὰ δι' ὅλα τὰ κέντρα, τότε ἡ ἐξίσωσις (8.15) δύναται νὰ γραφῆ:

$$P = \frac{1}{b} \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (8.16)$$

ὅπου

$$\frac{1}{b} = \frac{k_{-1}}{\sigma} (2\pi mkT)^{1/2} e^{-Q/RT} \quad (8.17)$$

Ἡ ἐξίσωσις (8.16) εἶναι ὁμοία μὲ τὴν προηγουμένην ἐξίσωσιν Langmuir (8.11).

θέτοντες εἰς τὴν ἐξίσωσιν Langmuir

$$\theta = \frac{V}{V_m}$$

ὅπου V ὁ προσροφούμενος ὄγκος, συνήθως εἰς cm^3 , καί V_m ὁ απαιτούμενος ὄγκος διὰ τὸν σχηματισμὸν μονομοριακῆς στιβάδος ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ προσροφητοῦ, λαμβάνομεν:

$$V = \frac{V_m b P}{1 + b P} \quad (8.18)$$

Εἰς χαμηλὰς πιέσεις $bP \ll 1$ καί

$$V = V_m b P \quad (8.19)$$

ἦτοι ἔχομεν εὐθύγραμμον σχέσιν μεταξύ τῆς προσροφουμένης ποσότητος καί τῆς πιέσεως ἰσορροπίας, καί ἄρα ἀνάλογον σχέσιν πρὸς τὴν ἐξίσωσιν Henry.

Είς μεγάλας πιέσεις $bP \gg 1$ ή, είς ιδιαίτερος ισχυράν προσρόφησην, είς μικροτέραν πίεσιν

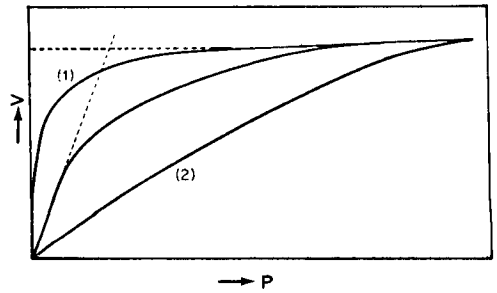
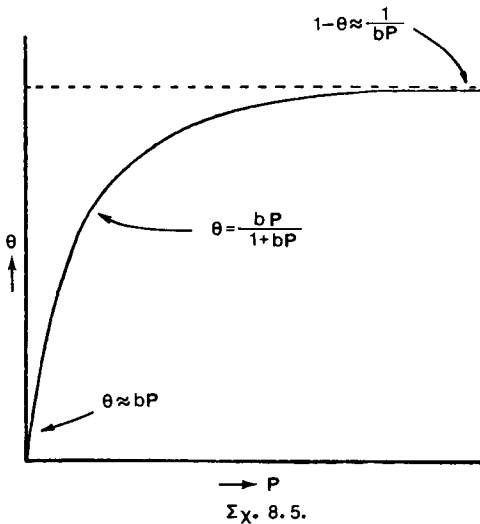
$$V \rightarrow V_m$$

ήτοι

$$\theta \rightarrow 1$$

$$(8.20)$$

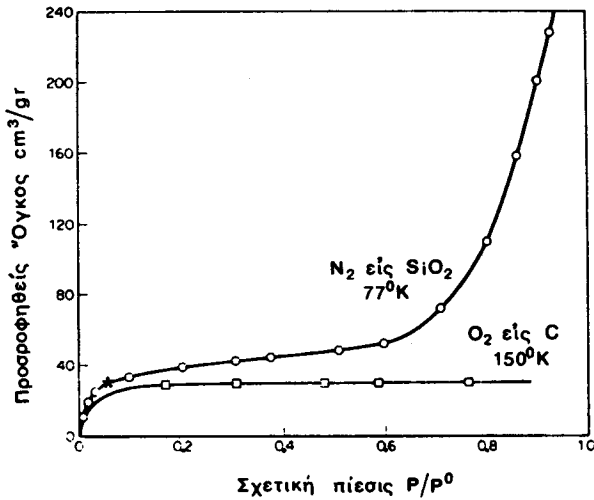
Δηλαδή ή επιφάνεια καλύπτεται σχεδόν πλήρως διά μιᾶς μονομοριακῆς στιβάδος, καί ἐπομένως μεταβολή είς τήν πίεσιν ἔχει μικράν επίδρασιν ἐπί τῆς προσροφουμένης ποσότητος. Τό γενικόν σχῆμα τῆς ἔξισώσεως Langmuir παρέχεται κατωτέρω, σχῆμα (8.5) καί σχῆμα (8.6).



Σχ. 8.6.

Ὅμοίως τό σχῆμα (8.7) ἀποδίδει τάς ἰσοθέρμους φυσικῆς προσροφήσεως (N_2 είς SiO_2 είς $77^\circ K$) καί χημικῆς προσροφήσεως (O_2 είς Ξυλάνθρακα είς $150^\circ K$). Τό σημεῖον * είς μή πορώδεις ἐπιφανείας παριστᾶ τόν σχηματισμόν μονομοριακῆς στιβάδος.

Ἡ κλίσις τοῦ εὐθυγράμμου τμήματος τῆς καμπύλης (είς μικράς πιέσεις) καθορίζεται ἐκ τῆς b , τό μέγεθος τῆς ὁποίας καθορίζεται είς μέγαν βαθμόν ἐκ τοῦ λόγου Q/RT τῆς ἔξισώσεως (8.17). Διά δεδομένην θερμοκρασίαν, ή ἰσόθερμος προσροφήσεως, δι' ἰσχυράν προσρόφησην (μεγάλη τιμή Q), εἶναι τῆς μορφῆς τῆς καμπύλης 1 (Σχ. 8.6), ἐνῶ είς ἀσθενῆ προσρόφησην ἔχομεν τήν καμπύλην 2. Μέ αὐξησιν τῆς θερμοκρασίας, ή b ἐλάττουται καί



Σχ. 8.7.

έχομεν βαθμιαίαν μετάβαση από την καμπύλη 1 εις την καμπύλη 2.

Εις ύψηλὴν πίεσιν ἡ ἐξίσωσις (8.16) δύναται νά γραφῆ καὶ ὡς

$$1-\theta = \frac{1}{bP} \quad (8.21)$$

καθ' ὅσον $\theta \approx 1$. Δηλαδή τό ποσοστόν τῆς μή κατειλημμένης ἐπιφανείας εἶναι ἀντιστρόφως ἀνάλογον τῆς πιέσεως. Ἡ ἐξίσωσις (8.18) δύναται νά λάβῃ τὰς μορφάς:

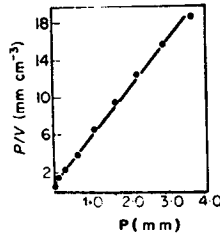
$$\frac{P}{V} = \frac{1}{bV_m} + \frac{P}{V_m} \quad (8.22)$$

$$\frac{V}{V_m P} + \frac{bV}{V_m} = b \quad (8.23)$$

$$\frac{V_m}{V} = \frac{1}{bP} + 1 \quad (8.24)$$

Συνεπῶς διαγράμματα $P/V=f(P)$, $V/P=f(V)$ καὶ $1/V=f(1/P)$ δίδουν εὐθεῖαν γραμμὴν ἐκ τῆς ὁποίας ὑπολογίζεται ἡ τιμὴ V_m καὶ b . Ἡ ἐξίσωσις (8.23) προτιμᾶται, καθ' ὅσον δίδει τό b καὶ ἐκ

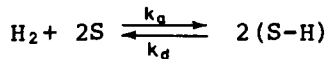
της κλίσεως. καί έκ της τεταγμένης επί τήν άρχήν. Ούτω τό σχήμα (8.8) άποδίδει τάς πειραματικές τιμάς της ίσοθέρμου Langmuir κατά τήν προσρόφησην Κι επί C εις -183°C .



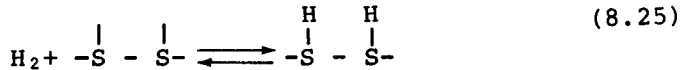
Σχ. 8.8.

8.7. Προσρόφησης συνοδευομένη υπό διασπάσεως

Έάν κατά τήν διεργασία προσροφήσεως επί της έπιφανείας λαμβάνη χώραν διάσπασις του μορίου εις δύο άτομα, έκαστον των οποίων καταλαμβάνει μίαν μόνον θέσιν, θά έχωμεν τήν ίσορροπίαν:



είτε



όπου S ή συγκέντρωσις των μή κατειλημμένων επί της έπιφανείας θέσεων.

Συνεπώς ή διεργασία προσροφήσεως δύναται νά θεωρηθῆ ως αντίδρασις μεταξύ του αερίου μορίου καί των δύο θέσεων επί της έπιφανείας, ή ταχύτης της οποίας δύναται, βάσει των προηγούμενων, νά γραφῆ ως:

$$\text{ταχύτης προσροφήσεως } u_1 = k_a P (1-\theta)^2 \quad (8.26)$$

ή δέ διεργασία έκροφήσεως ως:

$$\text{ταχύτης έκροφήσεως } u_{-1} = k_d \theta^2 \quad (8.27)$$

Είς τήν ίσορροπίαν αι δύο ταχύτητες θά είναι ίσαι καί άρα:

$$\frac{k_a}{k_d} = b = \frac{[\text{S-H}]^2}{[\text{H}_2][\text{S}]^2} = \frac{\theta^2}{P(1-\theta)^2} \quad (8.28)$$

είτε

$$\frac{\theta}{1-\theta} = b^{1/2} P^{1/2} \quad (8.29)$$

Ἡ ἐξίσωσις αὐτή δύναται νά γραφῆ:

$$\theta = \frac{(bP)^{1/2}}{1 + (bP)^{1/2}} \quad (8.30)$$

Ἐάν ἡ πίεσις εἶναι μικρά, ὥστε $(bP)^{1/2} \ll 1$, τό κατειλημμέ - νον ποσοστόν εἶναι ἀνάλογον τῆς $P^{1/2}$. Ἐάν ἡ πίεσις εἶναι με - γάλη, ὥστε $(bP)^{1/2} \gg 1$, θά ἔχωμεν:

$$1 - \theta = \frac{1}{(bP)^{1/2}} \quad (8.31)$$

ἦτοι, τό κλάσμα τῆς μῆ κατειλημμένης ἐπιφανείας εἶναι ἀντί - στρόφως ἀνάλογον τῆς $P^{1/2}$.

Ἐάν τό προσροφούμενον μόριον διασπᾶται εἰς n άτομα θά ἔ - χωμεν ἀντιστοίχως:

$$\theta = \frac{(bP)^{1/n}}{1 + (bP)^{1/n}} \quad (8.32)$$

8.8. Ἀνταγωνιστική χημική προσρόφησης

Ἡ ἰσόθερμος Langmuir διά δύο ἀέρια προσροφούμενα, συγ - χρόνως, ἐπὶ τοῦ αὐτοῦ προσροφητοῦ εἶναι λίαν χρήσιμος διά τήν ἐρμηνείαν τῆς κινητικῆς τῶν ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας ἀντι - δράσεων, αἱ ὁποῖαι περιλαμβάνουν δύο οὐσίας. Ἐάν θ_A καί θ_B εἶναι τά κλάσματα τῆς ἐπιφανείας τά ὁποῖα κατέχονται ὑ - πό τῶν μορίων A καί B, τό μῆ καλυπτόμενον κλάσμα αὐτῆς θά εἶναι $1 - \theta_A - \theta_B$. Ὑποθέτοντες ὅτι ἡ προσρόφησης δέν συνοδεύ - εται ὑπό διασπάσεως, θά ἔχωμεν:

$$\text{ταχύτης προσροφήσεως τοῦ A} = k_A P_A (1 - \theta_A - \theta_B) \quad (8.33)$$

ὅπου P_A ἡ μερική πίεσις τοῦ A. Διά τήν ταχύτητα ἐκροφήσεως τοῦ A θά ἔχωμεν:

$$\text{ταχύτης ἐκροφήσεως τοῦ A} = k_d \theta_A \quad (8.34)$$

Εἰς τήν ἰσορροπίαν ἰσχύει:

$$\frac{\theta_A}{1 - \theta_A - \theta_B} = b_A P_A \quad (8.35)$$

Διά τó Β θά έχωμεν ομοίως:

$$\frac{\theta_B}{1-\theta_A-\theta_B} = b_B P_B \quad (8.36)$$

Έκ τών δύο τούτων έξισώσεων προκύπτει ότι:

$$\left. \begin{aligned} \theta_A &= \frac{b_A P_A}{1+b_A P_A+b_B P_B} \\ \theta_B &= \frac{b_B P_B}{1+b_A P_A+b_B P_B} \end{aligned} \right\} \quad (8.37)$$

καί

ή γενικώς, διά i συστατικά

$$\left. \begin{aligned} \theta_A &= \frac{b_A P_A}{1+\sum_I b_i P_i} \\ \theta_B &= \frac{b_B P_B}{1+\sum_I b_i P_i} \end{aligned} \right\} \quad (8.38)$$

Ἡ έξισως (8.37) μεταπίπτει εἰς τήν γνωστήν ἤδη ἰσό - θερμον Langmuir εἰς $P_B=0$, ἥτοι δέν παρευρίσκεται τό άέριον Β, ἢ εἰς $b_B=0$, ἥτοι εἰς τό άέριον Β δέν προσροφῆται. Εἶναι προφανές ότι τό καλυπτόμενον, ὑπό τοῦ ένός άερίου, κλάσμα τῆς έπιφανείας έλαττοῦται εἰς τό άύξησθῆ ἢ πίεσις τοῦ άλλου άερίου, καθ' ὅσον έχομεν τήν περίπτωσιν τῆς άνταγωνιστικῆς χημικῆς προσροφήσεως μεταξύ τών μορίων τών δύο άερίων διά περιωρισμένον άριθμόν θέσεων τῆς έπιφανείας.

Πρέπει νά τονισθῆ ότι ὀλίγαι εἶναι αἱ χημικαί προσροφήσεις αἱ ὁποῖαι άκολουθοῦν τήν έξισωσιν Langmuir εἰς ὄλην τήν έκτασιν καταλήψεως τῆς έπιφανείας. Ἄλλά ἡ έξισως αὐτή ἰσχύει, εἰς πολλά συστήματα, διά περιορισμένην έκτασιν καταλήψεως αὐτῆς. Τοῦτο ὀφείλεται εἰς τό ότι ἡ έξισως βασίζεται ἐπί τών έξῆς παραδοχών: (1) Τό προσροφούμενον άέριον συμπεριφέρεται ἰδανικῶς εἰς τήν άέριον φάσιν, (2) Τό προσροφούμενον περιορίζεται εἰς μίαν μονομοριακήν στιβάδα, (3) ἡ έπιφάνεια θεωρεῖται ὁμοιογενής, ὑπό τήν έννοιαν ότι ἡ ἱκανότης πρὸς άντίδρασιν τών διαφόρων θέσεων τῆς έπιφανείας εἶναι ἡ αὐτή, (4) δέν ὑπάρχει άλληλεπίδρασις μεταξύ τών διαφόρων προσροφηθέντων μορίων καί (5) τά προσροφηθέντα μόρια τοῦ άερίου

είναι έντοπισμένα, ήτοι δέν μετακινούνται επί τής έπιφανείας.

Μολονότι ή πρώτη υπόθεσις είναι όρθή εις μικράς πιέσεις, ή τρίτη υπόθεσις δέν ισχύει, καθ' όσον ή έπιφάνεια, εις τήν πραγματικότητα, είναι έτερογενής. Ή χημική συγγένεια τών μορίων του άερίου είναι διάφορος διά διαφόρους έπιφανείας ένός κρυστάλλου, και έχομεν διάφορα είδη θέσεων εις τά όποια λαμβάνει χώραν ή χημική προσρόφησης, π.χ. εις γωνίας, θραυσθέντα σημεΐα, και άτελείας του κρυστάλλου. Ή έτερογένεια τής έπιφανείας οδηγεί εις τήν ελάττωσιν τής ένεργείας συνδέσεως μέ αύξησιν τής κατειλημμένης έπιφανείας, ήτοι εις ελάττωσιν τής θερμότητος προσροφήσεως μέ αύξησιν τής θ. Ή μή όρθότης τής υποθέσεως (4) άποδεικνύεται, εις πολλές περιπτώσεις, πειραματικώς. Ή πέμπτη υπόθεσις δέν είναι πάντοτε όρθή καθ' όσον υπάρχουν άρκετά περιπτώσεις κατά τάς όποιας τά επί τής έπιφανείας προσροφηθέντα μόρια δέν είναι άκίνητα.

8.9. Εύκινησία προσροφηθέντων μορίων

Ό όρος περιλαμβάνει γενικώς εύκινησίας δονητικού και (ή) περιστροφικού χαρακτήρος, ως και εύκινησίας μεταφορικού χαρακτήρος. Τοϋτο έχει σημασίαν εις τήν έτερογενή κατάλυσιν, καθ' όσον τά μόρια δύνανται νά μεταβαίνουν εις γειτονικάς θέσεις τής έπιφανείας. Συνεπώς εάν υποθέσωμεν ότι τό προσροφηθέν μόριον ή σύμπλοκον κατέχει δύο μεταφορικούς βαθμούς έλευθερίας επί τής έπιφανείας, συμπεριφέρεται δηλαδή ως άέριον κινούμενον εις δύο διαστάσεις, και εάν έχη τούς αύτούς βαθμούς έλευθερίας δονήσεως και περιστροφής ως εις τήν άέριον φάσιν, τότε ή συνάρτησις καταμερισμού του συμπλόκου δύναται νά είναι $F_* = f_{g(2)} f_v f_r f_{e1}$ όπου $f_{g(2)}$ αναφέρεται εις δύο βαθμούς έλευθερίας.

Ή μετάβασις του συμπλόκου ή προσροφηθέντων μορίων, ως και τών διασπασθέντων εις άτομα μορίων, δύναται νά γίνη εις τήν έπομένην γειτονικήν κενήν θέσιν ή και εις έτέρας θέσεις, ανεξαρτήτως τής διευθύνσεως (μετά προηγουμένην μετάβασιν εις άνωτέραν ένεργειακήν στάθμην και άπενεργοποίησιν), καθ' όσον αύτή έξαρτάται εκ τής δεδομένης θέσεως, εις ώρισμένας θέσεις του πλέγματος.

8.10. Στατιστικός ύπολογισμός τῆς ἰδανικῆς προσροφῆσεως

Χρησιμοποιοῦντες τὰς μεθόδους τῆς στατιστικῆς μηχανικῆς δυνάμεθα νὰ λάβωμεν ἐξίσωσιν, ἰσοδύναμον τῆς προηγουμένης ἰσοθέρμου, εἰς τὴν ὁποίαν αἱ σταθεραὶ ἐκφράζονται διὰ τῶν συναρτήσεων καταμερισμοῦ.

Θεωρήσωμεν τὴν περίπτωσιν προσροφῆσεως, ἀνευ διασπάσεως. Ἐστω ὅτι ὁ ὄγκος τοῦ ἀερίου εἶναι $V \text{ cm}^3$ καὶ ὅτι τὸ ἐμβαδὸν τῆς ἐπιφανείας εἶναι $S \text{ cm}^2$. Εἰς τὴν ἰσορροπίαν, ὁ ἀριθμὸς τῶν μὴ κατειλημμένων θέσεων, ἔστω ὅτι εἶναι N_s καὶ ὁ ἀριθμὸς τῶν προσροφηθέντων μορίων N_a . Ὁ ὀλικὸς ἀριθμὸς τῶν μορίων εἰς τὴν ἀέριον φάσιν, ἔστω N_g . Δυνάμεθα νὰ καθορίσωμεν τὰς συγκεντρώσεις ὡς ἑξῆς:

Συγκέντρωσις εἰς ἀέριον φάσιν $C_g = N_g/V$ μόρια κατὰ cm^3 .

Συγκέντρωσις μὴ κατειλημμένων θέσεων $C_s = N_s/S$ θέσεις κατὰ cm^2 .

Συγκέντρωσις προσροφηθέντων μορίων $C_a = N_a/S$ μόρια κατὰ cm^2 .

Δεχόμενοι ὅτι ἔχομεν ἰσορροπίαν κατὰ τὸ σχῆμα $C_g + C_s \rightleftharpoons C_a$, ἡ σταθερὰ ἰσορροπίας διὰ τὴν διεργασίαν αὐτὴν τῆς προσροφῆσεως θὰ εἶναι:

$$K_c = \frac{C_a}{C_g C_s} = \frac{N_a}{(N_g/V) N_s} \quad (8.39)$$

εἶτε

$$K_c = \frac{F_a}{F_g F_s} e^{a/kT} \quad (8.40)$$

ὅπου F αἱ ὀλικαὶ συναρτήσεις καταμερισμοῦ, ἡ μὲν F_g κατὰ μονάδα ὄγκου, αἱ δὲ F_s, F_a κατὰ μονάδα ἐπιφανείας τῶν κατειλημμένων καὶ μὴ θέσεων τῆς ἐπιφανείας καὶ Q ἡ θερμότης προσροφῆσεως, ἡ ὁποία εἶναι:

$$Q = -\Delta H$$

Ἡ σχέσηις αὐτὴ δύναται νὰ γραφῆ:

$$\frac{C_a}{C_g C_s} = \frac{f_a}{F_g F_s} e^{a/kT} \quad (8.41)$$

διότι ἰσχύει γενικῶς:

$$F = f_{tr} f_r f_v f_{el}$$

όπου f_{tr} , f_r , f_v , f_{el} αί μοριακαί συναρτήσεις καταμερισμού τής μεταφορικῆς, περιστροφικῆς, δονητικῆς καί ἠλεκτρονιακῆς ἐνεργείας. Ἡ συνάρτησις καταμερισμοῦ τῶν μῆ κατελιημμένων θέσεων εἶναι πρακτικῶς ἴση μέ τήν μονάδα, ἤτοι $F_s = f_s = 1$, καθ' ὅσον δέν ὑπάρχει ἐλευθερία κινήσεως.

Ἡ συνάρτησις καταμερισμοῦ τῶν προσροφηθέντων μορίων $F_a = f_a$ περιλαμβάνει τάς συναρτήσεις καταμερισμοῦ περιστροφῆς καί δονήσεως τῶν προσροφηθέντων μορίων, ἤτοι $F_a = f_a = f_v f_r$.

θεωροῦμεν ὅτι τά προσροφηθέντα μόρια εἶναι ἐντοπισμένα ἐπί τῆς ἐπιφανείας, ἤτοι δέν ἔχομεν μεταφορικούς βαθμούς ἐλευθερίας. Ἡ συγκέντρωσις C_g εἶναι ἴση πρός P/KT καί ἡ F_g δύναται νά γραφῆ:

$$F_g = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} f_g \quad (8.42)$$

ὅπου ἡ f_g ἀναφέρεται εἰς τάς συναρτήσεις καταμερισμοῦ περιστροφῆς καί δονήσεως $f_g = f_{r(g)} f_{v(g)}$. Ἐάν τό προσροφηθέν μόριον εἶναι μονατομικόν, τότε $f_g = 1$, δοθέντος ὅτι $f_{el} = 1$. Ἐάν θ εἶναι τό ποσοστόν τῆς κατελιημμένης ἐπιφανείας θά ἔχωμεν:

$$\frac{C_a}{C_s} = \frac{\theta}{1-\theta} \quad (8.43)$$

εἴτε

$$\frac{\theta}{1-\theta} = C_g \frac{f_a}{F_g f_s} e^{a/kT} \quad (8.44)$$

Συνεπῶς, ἐκ τῆς ἐξίσωσως (8.44), προκύπτει:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = P \frac{h^3}{(2\pi m)^{3/2} (kT)^{5/2}} \frac{f_a}{f_g} e^{a/kT} \quad (8.45)$$

εἴτε

$$P = \frac{(2\pi m)^{3/2} (kT)^{5/2}}{h^3} \frac{f_g}{f_a} e^{-a/kT} \frac{\theta}{1-\theta} \quad (8.46)$$

Συγκρίνοντας τήν ἐξίσωσιν ταύτην μέ τήν ἐξίσωσιν (8.16), παρατηροῦμεν ὅτι, ἐκ τῆς στατιστικῆς θεωρίας, ἡ τιμή $1/b$ δίδεται ὑπό τῆς σχέσεως:

$$\frac{1}{b} = \frac{(2\pi m)^{3/2} (kT)^{5/2}}{h^3} \frac{f_g}{f_a} e^{-a/kT} \quad (8.47)$$

Ἡ διαφορά οφείλεται εἰς τοὺς δύο ἐπὶ πλέον βαθμοὺς ἐλευθερίας τῆς μεταφορικῆς κινήσεως, καθ' ὅσον εἰς τὴν προηγουμένην σχέσιν ἐλήφθη ὑπ' ὄψιν μόνον ὁ ἀριθμὸς τῶν μορίων, τῶν προσπιπτόντων ἐπὶ τῆς μονάδος ἐπιφανείας εἰς τὴν μονάδα τοῦ χρόνου (ἦτοι κατὰ μίαν μόνον διεύθυνσιν).

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω συνάγεται ὅτι ὁ λόγος k_{\perp}/σ δύναται νὰ ὑπολογισθῇ ἐάν ὑπολογισθοῦν αἱ ἀντίστοιχοι συναρτήσεις καταμερισμοῦ. Ἐπαναλαμβάνεται ὅτι αἱ f_g καὶ f_a εἶναι αἱ συναρτήσεις καταμερισμοῦ περιστροφῆς καὶ δονήσεως τοῦ μορίου εἰς τὴν ἀέριον κατάστασιν καὶ ἐν προσροφῇσει.

Ἐάν θεωρήσωμεν ὅτι τὰ μόρια εἶναι ἐντοπισμένα καὶ ὑφίστανται μόνον δονητικὰς κινήσεις, ἦτοι συμπεριφέρονται ταῦτα ὡς ἀρμονικοὶ ταλαντωταί, τότε δυνάμεθα νὰ ὑποθέσωμεν ὅτι ἡ θεμελιώδης συχνότης ν_z καθέτως πρὸς τὴν ἐπιφάνειαν εἶναι διάφορος τῶν δύο συχνοτήτων ν_{xy} παραλλήλως πρὸς αὐτήν. Ἄρα ἡ συνάρτησις καταμερισμοῦ διὰ τὰ προσροφηθέντα μόρια εἶναι τὸ γινόμενον τῶν ἀντιστοίχων συναρτήσεων καταμερισμοῦ, ἦτοι:

$$f_a = [1 - \exp(-h\nu_z/kT)]^{-1} [1 - \exp(-h\nu_{xy}/kT)]^{-2} \quad (8.48)$$

Ἐπομένως θὰ ἔχωμεν:

$$\frac{1}{b} = \frac{(2\pi m)^{3/2} (kT)^{5/2}}{h^3} \frac{f_g}{[1 - \exp(-h\nu_z/kT)]^{-1} \cdot [1 - \exp(-h\nu_{xy}/kT)]^{-2}} e^{-a/RT} \quad (8.49)$$

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως $\theta = bP/1 + bP$ προκύπτει ὅτι διὰ $\theta = 1/2$, $b = 1/P$. Ἡ b ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς θερμότητος προσροφήσεως, τῆς μάζης m καὶ τῶν συναρτήσεων καταμερισμοῦ τῆς δονητικῆς κινήσεως εἰς τὰς προσροφηθείσας θέσεις καὶ ἐκ τῆς ἐσωτερικῆς συναρτήσεως καταμερισμοῦ f_g (βάσει τῆς σχέσεως $F_g = f_{\perp} f_{\parallel}$).

Τὸ μειονέκτημα εἰς τὴν ὡς ἄνω παραγωγὴν τῆς σχέσεως εἶναι ὅτι ἡ θερμότης προσροφήσεως θεωρεῖται ὡς ἀνεξάρτητος τῆς θερμοκρασίας, καὶ ἡ αὐτὴ δι' ὅλας τὰς θέσεις. Εὐρέθη ἐκ θερμομετρικῶν πειραμάτων ὅτι ἡ θερμότης προσροφήσεως ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς θερμοκρασίας, καὶ ἐλαττοῦται μὲ τὴν αὐξησιν τῆς καλύψεως τῆς ἐπιφανείας. Τοῦτο δύναται νὰ ἀποδοθῇ εἰς διάφορον τιμὴν τοῦ b , ἦτοι τῶν χαρακτηριστικῶν προσροφήσεως

είς διαφόρους θέσεις. Εάν διαχωρίσωμεν τὰς θέσεις προσροφήσεως εἰς ομάδας, βάσει τῆς τιμῆς b_i αὐτῶν, τότε τὸ κατελιημμένον ποσοστὸν τῆς ἐπιφανείας θά εἶναι:

$$\theta = \sum f_i \theta_i = \sum \frac{f_i b_i P}{1 + b_i P} \quad (8.50)$$

ὅπου f_i τὸ ποσοστὸν τῶν θέσεων τῶν ἀνηκουσῶν εἰς τὴν ομάδα i . Ἡ σχέσηις αὕτη, βάσει ὠρισμένων παραδοχῶν τὰς ὁποίας εἰσήγαγεν ὁ Zeldowitch, ὡς π.χ. ὅτι ὑπάρχει ἐπὶ τῆς καταλυτικῆς ἐπιφανείας μία ἐκθετικὴ κατανομὴ τῶν θέσεων προσροφήσεως, σχετιζομένη μὲ διάφορον θερμότητα προσροφήσεως, δίδει:

$$\theta = kP^{1/n} \quad (8.51)$$

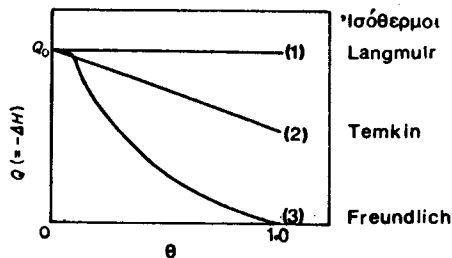
ἢ ὁποία εἶναι τῆς αὐτῆς μορφῆς μὲ τὴν ἐξίσωσιν Freundlich.

Εὐρέθη ὅτι εἰς πολλὰ συστήματα περιλαμβάνοντα χημικὴν προσρόφωσιν ἀερίων ἐπὶ μετάλλων καὶ ὀξειδίων τούτων, ἰσχύει καλῦτερον ἢ ἐξίσωσις Freundlich ἢ ἢ ἐξίσωσις Langmuir. Τοῦτο δηλοῖ ὅτι, βασικῶς, εἶναι ὀρθὴ ἡ ἀποψις Zeldowitch. Ὁ Temkin δέχεται ὅτι, λόγῳ τῆς ἑτερογενείας τῆς ἐπιφανείας καὶ τῶν ἐμφανιζομένων δυνάμεων ἀπόσεως μεταξὺ τῶν προσροφουμένων μορίων, ἡ μεταβολὴ τῆς θερμότητος προσροφήσεως μετὰ τοῦ θ εἶναι γραμμικὴ, ἦτοι:

$$Q = Q_0 (1 - \alpha\theta) \quad (8.52)$$

ὅπου α καὶ Q_0 εἶναι σταθερὰ διὰ δεδομένον σύστημα καὶ θερμοκρασίαν (ἰσόθερμος Temkin).

Τὸ σχῆμα (8.9) ἀποδίδει τὴν μεταβολὴν τῆς θερμότητος προσροφήσεως μετὰ τοῦ θ .



Σχ. 8.9.

8.11. Κινητική αντιδράσεων επί επιφανειών

Ἡ κινητική καταλυτικῶν αντιδράσεων ἀερίων ἐπί στερεῶν ἐπιφανειῶν περιλαμβάνει τὰς διεργασίας:

- 1) Διάχυσιν τῶν ἀντιδρώντων μορίων πρὸς τὴν ἐπιφάνειαν
- 2) Προσρόφησιν τῶν μορίων ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας
- 3) Ἀντίδρασιν ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας
- 4) Ἐκρόφησιν τῶν προϊόντων ἀντιδράσεως
- 5) Διάχυσιν τῶν ἐκροφηθέντων ἐκ τῆς ἐπιφανείας προϊόντων ἐντὸς τῆς ἀερίου φάσεως.

Αἱ διεργασίαι (1) καὶ (5) δέν δύνανται νά εἶναι αἰβραδυτέρας, καί συνεπῶς αἱ καθορίζουσαι τὴν ὀλικὴν ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως, καθ' ὅσον αἱ ἕτερογενεῖς διεργασίαι συνδέονται μέ σημαντικὴν ἐνέργειαν ἐνεργοποίησεως ἐνφ ἢ διάχυσις, εἰς τὴν ἀέριον φάσιν, δέν ἀπαιτεῖ ἐνέργειαν ἐνεργοποίησεως. Ἄλλ' ἐφ' ὅσον ἡ διάχυσις εἶναι βραδυτέρα ἐν διαλύματι ἢ ἐν ἀερίῳ φάσει, δύναται νά ἀποτελέσῃ τὸ καθορίζον τὴν ταχύτητα στάδιον εἰς ἕτερογενεῖς ἀντιδράσεις στερεοῦ-ὑγροῦ, ὡς καί εἰς ὠρισμένας ἕτερογενεῖς διεργασίας ἀερίων ἐντὸς λίαν πορωδῶν στερεῶν καταλυτῶν.

Ἡ ἐνέργεια ἐνεργοποίησεως τῆς ἐκροφήσεως συνήθως εἶναι μεγάλη καί, εἰς ἀρκετὰς ἀντιδράσεις, ἡ διεργασία (4) τῆς ἐκροφήσεως τῶν προϊόντων ἀποτελεῖ τὴν καθορίζουσαν ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως. Εἰς πολλάς ὁμως περιπτώσεις ὁ διαχωρισμός τῶν διεργασιῶν (3) καί (4) εἶναι δύσκολος, καί ἡ ταχύτης ἀντιδράσεως καθορίζεται ἐκ τοῦ συνδυασμοῦ τῶν διεργασιῶν (3) καί (4). Δηλαδή ἡ ἀντίδρασις ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας, δίδουσα τὰ ἀέρια προϊόντα, θεωρεῖται ὡς ἓν στάδιον. Ἡ διεργασία (3) ἀποτελεῖ τὴν καρδίαν τοῦ μηχανισμοῦ τῆς ἕτερογενοῦς καταλύσεως.

Ἡ φύσις τῶν προσροφουμένων εἰδῶν τὰ ὅποια ἀντιδροῦν, ἡ ἐπιφάνεια ἐπὶ τῆς ὁποίας προσροφοῦνται καί ἡ ἀλληλεπίδρασις τῶν προσροφουμένων εἰδῶν μεταξὺ των καί μετὰ τῆς ἐπιφανείας, ἀποτελοῦν τὸ κύριον ἀντικείμενον τῆς μελέτης τοῦ μηχανισμοῦ τῆς ἕτερογενοῦς καταλύσεως. Δοθέντος ὅτι ἡ ἐξάρτησις τῆς διαχύσεως ἐκ τῆς θερμοκρασίας εἶναι ἀνάλογος τῆς $T^{1/2}$, ἐνφ διὰ τὴν χημικὴν ἀντίδρασιν ἔχομεν ἐκθετικὴν τοιαύτην, ἔπεται ὅτι

έάν ή ταχύτης τής καταλυτικής αντίδρασεως αύξάνη όλίγον μετά τής θερμοκρασίας, τότε ή ταχύτης αντίδρασεως καθορίζεται από τήν διάχυσιν.

8. 12. Άντιδράσεις επί τής έπιφανείας

Έστω ή έπιφανειακή αντίδρασις περιλαμβάνουσα έν είδος αντιδρώντων μορίων Α. Κατά τήν ισόθερμον Langmuir τό ποσοστόν τής κατειλημμένης έπιφανείας θ σχετίζεται μέ τήν πίεσιν διά τής σχέσεως

$$\theta = \frac{bP}{1+bP}$$

Η ταχύτης τής αντίδρασεως υ είναι ανάλογος του κατειλημμένου, υπό των αντιδρώντων μορίων, κλάσματος τής έπιφανείας, θ, ήτοι είναι ανάλογος τής ποσότητας, ή οποία καθορίζεται από τήν ισόθερμον Langmuir, επί τής έπιφανείας.

$$\text{Άρα ταχύτης αντίδρασεως} = \frac{k' bP}{1+bP} \quad (8.53)$$

Η σχέση αυτή βασίζεται επί τής παραδοχής ότι ή ισορροπία προσροφήσεως δέν μεταβάλλεται λόγω τής αντίδρασεως. Η προηγούμενη έξίσωσις μεταξύ ταχύτητος αντίδρασεως και πίεσεως έχει τήν αυτήν μορφήν μέ τό σχήμα (8.5) εις τό όποϊον έχομεν $\theta = f(P)$.

Έάν ή πίεσις είναι μικρά, τότε $bP \ll 1$ και άρα:

$$\text{ταχύτης} = k' bP = k'' P \quad (8.54)$$

ήτοι ή αντίδρασις είναι πρώτης τάξεως. Η διάσπασις π.χ. $2HJ \rightarrow J_2 + H_2$ επί Pt είναι πρώτης τάξεως.

Σημειούται ότι ή αντίδρασις αυτή, ως όμοιογενής αντίδρασις, αναφέρεται ως δευτέρας τάξεως.

Είς ύψηλάς πιέσεις $bP \gg 1$. Άρα:

$$\text{ταχύτης} = k' \quad (8.55)$$

Η αντίδρασις είναι ανεξάρτητος τής πίεσεως και τουτο σημαίνει ότι είναι μηδενικής τάξεως. Δηλαδή διά $\theta \approx 1$ έχομεν κορεσμόν και ή ποσότης του προσροφουμένου αερίου δέν δύναται

νά αύξηθῆ δι' αύξήσεως τῆς πίεσεως. Ἐάν ὁμως ἡ πίεσις ἐλαττωθῆ σημαντικῶς, θά φθάσωμεν εἰς τήν περίπτωσιν κατά τήν ὁποίαν ἡ ἐπιφάνεια εἶναι ὀλίγον κατειλημμένη καί τελικῶς καταλήγομεν, δι' ἐλαττώσεως τῆς πίεσεως, εἰς ἀντίδρασιν πρώτης τάξεως. Εἰς ἐνδιαμέσους πίεσεις ἔχομεν κλασματικήν τάξιν.

8.13. Χημική παρεμπόδισις

Ἡ χημική παρεμπόδισις παρατηρεῖται εἰς πολλάς περιπτώσεις ἀντιδράσεων ἐπί τῆς ἐπιφανείας κατά τὰς ὁποίας ἔχομεν καί προσρόφησιν μιᾶς οὐσίας, ἡ ὁποία δέν ἀποτελεῖ τό ἀντιδρῶν συστατικόν. Ἐστω ὅτι τό Α εἶναι τό ἀντιδρῶν ἐπί τῆς ἐπιφανείας συστατικόν καί Β ὁ παρεμποδιστής (μὴ ἀντιδρῶν συστατικόν), ὁ ὁποῖος ἐπίσης προσροφεῖται. Ἐάν θ_A καί θ_B εἶναι τὰ κλάσματα τῆς κατειλημμένης ἐπιφανείας ὑπὸ τοῦ ἀντιδρῶντος συστατικοῦ Α καί παρεμποδιστοῦ Β, ἀντιστοίχως, θά ἔχωμεν:

$$\theta_A = \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_B P_B}$$

ὅπου P_B ἡ μερική πίεσις τοῦ παρεμποδιστοῦ. Ἡ ταχύτης ἀντιδράσεως τοῦ Α, [ση πρὸς k'], θά εἶναι:

$$v_A = \frac{k' b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_B P_B} \quad (8.56)$$

Εἰς τήν γενικήν περίπτωσιν θά ἔχωμεν:

$$v_A = \frac{k' b_A P_A}{1 + \sum_i b_i P_i} \quad (8.57)$$

Ἀπουσίᾳ παρεμποδιστῶν ἡ ἀνωτέρω σχέσηις μεταπίπτει εἰς τήν ἐξίσωσιν (8.53).

Εἰς τήν περίπτωσιν τῆς ἐξισώσεως (8.56), ἐάν ἡ πίεσις τοῦ ἀντιδρῶντος συστατικοῦ Α εἶναι μικρά, ὅτε ὁ ὅρος $b_A P_A$ εἶναι ἀμελητέος ἔναντι τοῦ $1 + b_B P_B$, ἡ ταχύτης τῆς παρεμποδισομένης ἀντιδράσεως θά εἶναι:

$$v_A = \frac{k' b_A P_A}{1 + b_B P_B} \quad (8.58)$$

Έάν τό αντίδρων συστατικόν Α προσροφηται άσθενώς και τό μη αντίδρων Β, τό όποϊον δύναται νά εΐναι και προϊόν τής αντιδράσεως, λίαν ίσχυρώς, ότε $b_B P_B \gg b_A P_A$, και $b_B P_B \gg 1$, θα έχωμεν:

$$\theta_A = \frac{b_A P_A}{b_B P_B} \quad (8.59)$$

Άρα:

$$v_A = k' \theta_A = k \frac{P_A}{P_B} \quad (8.60)$$

Δηλαδή ή ταχύτης εΐναι αντιστρόφως ανάλογος τής πιέσεως του παρεμποδιστου Β. Ούτω κατά τήν διάσπασιν τής άμμωνίας επί Ρε εύρέθη ότι ή αντίδρασις παρεμποδίζεται από τό παραγόμενον, κατά τήν διάσπασιν, ύδρογόνον και ή ταχύτης αντιδράσεως εΐναι:

$$\text{ταχύτης} = \frac{k' [\text{NH}_3]}{[\text{H}_2]} \quad (8.61)$$

Η άμμωνία προσροφείται άσθενώς και τό ύδρογόνον, υπό τάς συνθήκας του πειράματος, ίσχυρώς. Δέν ύπάρχει παρεμπόδισις από τό Ν₂ διότι τουτο προσροφείται εις έλάχιστον, μη λαμβανόμενον ύπόψιν, βαθμόν.

Έάν άμφότερα προσροφώνται ίσχυρώς, τότε $b_A P_A \gg 1 \ll b_B P_B$ και:

$$\theta = \frac{b_A P_A}{b_A P_A + b_B P_B} \quad (8.62)$$

Άρα:

$$\text{ταχύτης, } v_A = \frac{k' b_A P_A}{b_A P_A + b_B P_B} \quad (8.63)$$

8.14. Περίπτωσης δύο αντίδρώντων συστατικών

Είς περίπτωσιν δύο αντίδρώντων συστατικών, ή ταχύτης τής έπιφανειακής αντιδράσεως θα εΐναι ανάλογος των κατειλημμένων κλασμάτων θ_A, θ_B υπό των μορίων Α και Β, αντιστοίχως:

$$\text{ταχύτης αντιδράσεως} = \frac{k' b_A P_A b_B P_B}{(1 + b_A P_A + b_B P_B)^2} \quad (8.64)$$

όπου P_A και P_B αι μερικαι πιέσεις των Α και Β.

Εάν τό αντίδρων A προσροφηται λίαν άσθενώς, ώστε τό $b_A P_A$ είς τόν παρονομαστήν νά δύναται νά παραληφθῆ, τότε ἡ προηγούμενη έξίσησις γράφεται:

$$\text{ταχύτης αντίδράσεως} = \frac{k' b_A P_A b_B P_B}{(1 + b_B P_B)^2} \quad (8.65)$$

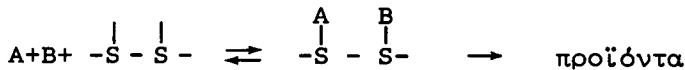
Εάν δέ τό B προσροφηται λίαν ίσχυρώς, τότε $b_B P_B \gg 1$ καί θα έχωμεν:

$$\text{ταχύτης αντίδράσεως} = \frac{k' b_A P_A}{b_B P_B} \quad (8.66)$$

ἦτοι, ἡ ταχύτης είναι αντίστρόφως άνάλογος τῆς πίεσεως τοῦ ίσχυρώς προσροφουμένου αντίδρωντος συστατικοῦ B καί ἡ τάξις τῆς αντίδράσεως ως πρός τό B είναι -1.

8.15 Σύγκρισις ταχυτήτων έτερογενών καί όμοιογενών αντιδράσεων

θεωρήσωμεν δύο μόρια A καί B τά όποια αντιδρουν όμοιογενώς είς άέριον φάσιν μέ ταχύτητα $u_{ομ}$. Έστω ἤδη ότι τά δύο μόρια A καί B, υπό τήν αὐτήν πίεσιν ως ἡ όμοιογενής αντίδρασις, αντιδρουν έτερογενώς κατά τό σχῆμα:



Τό σχῆμα τοῦτο άποτελεῖ τόν μηχανισμόν Langmuir-Hinshelwood. Έκ τῆς θεωρίας τῆς μεταβατικῆς καταστάσεως τών αντίδράσεων θα έχωμεν:

$$u_{ομ} = C_A C_B \frac{kT}{h} \frac{F_{\#}}{F_A F_B} \exp \left[-\frac{E_{ομ}}{RT} \right] \quad (8.67)$$

όπου C_A, C_B αί αντίστοιχοι συγκεντρώσεις είς άέριον φάσιν καί $F, F_{\#}$ αί αντίστοιχοι συναρτήσεις καταμερισμοῦ τών μορίων A, B καί τοῦ ένεργοῦ συμπλόκου.

Διά τήν έτερογενῆ αντίδρασιν, βάσει τοῦ δοθέντος σχήματος, θα έχωμεν:

$$u_{ετ} = C_A C_B C_{S_2} \frac{kT}{h} \frac{1}{F_A F_B} \exp \left[-\frac{E_{ετ}}{RT} \right] \quad (8.68)$$

όπου C_{S_2} ή συγκέντρωση των μη κατειλημμένων θέσεων. Η συνάρτησις καταμερισμού, δι' ακίνητον ένεργόν σύμπλοκον και διά τά κέντρα αντίδρασεως, είναι μονάς. Άρα έκ των δύο τούτων έξισώσεων έχομεν:

$$\frac{u_{ετ}}{u_{ομ}} = \frac{C_{S_2}}{F_*} \exp \left[\frac{(\Delta E_0)}{RT} \right] \quad (8.69)$$

όπου (ΔE_0) αναφέρεται είς τήν ποσότητα κατά τήν όποιαν ή ένεργεια ένεργοποιήσεως τής όμοιογενοϋς αντίδρασεως ύπερβαίνει τήν αντίστοιχον τής έτερογενοϋς τοιαύτης, ήτοι $(\Delta E_0) = E_{ομ} - E_{ετ}$. Διά λείαν έπιφάνειαν, είς πολλά στερεά, C_{S_2} είναι τής τάξεως 10^{15} κατά cm^2 . Η τιμή τής F_* κατά cm^3 άερίου είναι συνήθως περίπου 10^{27} και άρα:

$$\frac{u_{ετ}}{u_{ομ}} \approx 10^{-12} \exp \left[\frac{(\Delta E_0)}{RT} \right] \quad (8.70)$$

Η ταχύτης τής έτερογενοϋς αντίδρασεως αναφέρεται είς έμβαδόν $1 cm^2$ τής έπιφανείας και είς όγκον $1 cm^3$ τής άερίου φάσεως, ή δέ ταχύτης τής όμοιογενοϋς αντίδρασεως είς $1 cm^3$ των αντίδρώντων άερίων. Η ταχύτης τής έτερογενοϋς αντίδρασεως καθίσταται πλέον σημαντική εάν α) $E_{ετ} < E_{ομ}$ και β) αύξηθη τό έμβαδόν τής έπιφανείας. Άλλά μεγαλυτέραν σημασίαν έχει ή διαφορά είς τήν ένεργειαν ένεργοποιήσεως τούτων ή ή αύξησις τής έπιφανείας. Διά νά είναι αι δύο ταχύτητες ίσαι, είς συνήθη θερμοκρασίαν, πρέπει ή ένεργεια ένεργοποιήσεως, διά τήν έτερογενή αντίδρασιν, νά είναι μικροτέρα κατά 17-18 kcal/mole εκείνης τής όμοιογενοϋς αντίδρασεως.

Η παρουσία έτερογενοϋς αντίδρασεως ή όποια συνοδεϋει μίαν όμοιογενή αντίδρασιν δύναται νά άνιχνευθη 1) έκ του μικροϋ θερμικοϋ συντελεστοϋ αύτης, καθ' όσον ή ένεργεια ένεργοποιήσεως είναι μικρά και ή πλέον βραδεία διεργασία είναι ή διάχυσις των προΐόντων έκ των τοιχωμάτων του δοχείου. Αύξησις κατά $10^0 C$, είς θερμοκρασίαν δωματίου, αύξάνει τήν ταχύτητα διαχύσεως μόνον κατά 3%, 2) διά τής μεγάλης αύξήσεως τής έπιφανείας, ως π.χ. κατά τήν προσθήκην κόνεως ύαλου έντός του ύαλίνου δοχείου τής αντίδρασεως, ή 3) διά με-

ταβολής της φύσεως των τοιχωμάτων του δοχείου κλπ.

8.16. Επίδρασις της ακτινοβολίας επί της καταλυτικής δραστηκότητος της επιφανείας

Τό ηύξημένον ένδιαφέρον της επίδράσεως της ακτινοβολίας επί μεταλλικών επιφανειών, ήμιαγωγών, μονωτών κλπ. όφείλεται είς τήν δυνατότητα συσχετίσεως της χημικής δραστηκότητος καί άτελειών του κρυσταλλικού πλέγματος. Η ακτινοβόλησις δύναται νά περιλαμβάνη α,β σωμάτια, γ άκτίνας, ήλεκτρονία μεγάλης ένεργείας, άκτίνας Χ, πρωτόνια, δευτερόνια, θερμικά ή ταχεία νετρόνια κλπ.

Κατά τήν μελέτην της επίδράσεως της ακτινοβολίας, πρέπει νά λάβωμεν ύπ' όψιν δύο περιπτώσεις. Πρώτον, τήν επίδρασιν της ακτινοβολίας επί του καταλύτου, άπουσία των αντιδρώντων, καί δεύτερον τήν επίδρασιν της ακτινοβολίας παρουσία του καταλύτου καί των αντιδρώντων. Είς τήν πρώτην περίπτωσην, ή ακτινοβολία ένεργοποιεί τον καταλύτην διά των έπιφερομένων μεταβολών (τροποποιήσις της ήλεκτρονιακής άπεικόνισεως κλπ.) επί του πλέγματος. Όταν όμως ακτινοβολούνται ταυτοχρόνως ό καταλύτης καί τά αντιδρώντα, έχομεν μεταβολάς είς τήν σύνταξιν καί ήλεκτρονιακήν άπεικόνισιν μεταβατικού κυρίως χαρακτήρος. Είς τήν περίπτωσην αυτήν έχομεν α) είτε δημιουργίαν νέων ένεργών κέντρων επί του καταλύτου, β) είτε ένεργοποίησιν της αντιδράσεως, καθ' έαυτήν, διά της ήλεκτρονιακής διεγέρσεως κλπ. των αντιδρώντων άερίων, ή της δημιουργίας των καλουμένων "θερμών άτόμων".

Ευρέθη π.χ. ότι ή ταχύτης μιās αντιδράσεως άνταλλαγής επί στερεοϋ καταλύτου όξειδίου του πυριτίου, ή όποία είναι λίαν μικρά είς συνήθη θερμοκρασίαν, αύξάνει λίαν σημαντικώς άν προηγουμένως ό στερεός καταλύτης ακτινοβοληθή διά νετρονίων ή γ-άκτινοβολίας. Είς έτέρας, όμως, περιπτώσεις ευρέθη μείωσις της δραστηκότητος του καταλύτου, λόγω ακτινοβολήσεως, καί τουτο άποδίδεται είς τήν καταστροφήν των ένεργών κέντρων.

Έκ των πειραμάτων του Schwab επί της μετατροπής του π-H₂ είς ο-H₂ καί ο-D₂ είς π-D₂ επί της στερεάς επιφανείας έξ

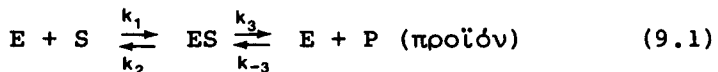
Al_2O_3 , διεπιστώθη ότι προηγουμένη νετρονική ακτινοβολήσις τῆς στερεᾶς ἐπιφανείας ἐλαττώνει τὴν καταλυτικὴν δραστηριότητα. Τὰ ἐνεργὰ κέντρα ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ καταλύτου τούτου ἦσαν ἐκεῖνα εἰς τὰ ὁποῖα εἶχε προσροφηθῆ τό H_2 . Ἡ αὐξήσις, ἐξ ἄλλου, τῆς ταχύτητος μετατροπῆς με ἐλάττωσιν τῆς θερμοκρασίας, ἐπὶ μὴ ἀκτινοβοληθείσης ἐπιφανείας, ἀποδίδεται εἰς ἐνδόθερμον χημικὴν προσρόφησιν.

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 9

9.1. Κινητική ένζυματικών αντιδράσεων

Τά ένζυμα είναι πρωτεΐναι αί όποσαι δροϋν ώς ειδικόι καταλύται αντιδράσεων εις βιολογικά συστήματα (βιολογικόι καταλύται). Δεδομένου ότι είναι μακρομόρια θεωροϋνται ώς έτερογενεΐς καταλύται. Τά ένζυμα διά τήν δρᾶσιν των, συνήθως, άπαιτοϋν μίαν μή πρωτεΐνικης φύσεως ούσίαν καλουμένην συνένζυμον, τό όποϊον ύφίσταται όξειδωσιν ή άναγωγήν εις τόν κύκλον τής καταλύσεως. Κύριον χαρακτηριστικόν τών ένζύμων, ώς καταλυτῶν, είναι ή έξαιρετικῶς μεγάλη καταλυτική αλλά και έξειδικευμένη δρᾶσις αύτῶν έναντι τών συνήθων καταλυτῶν, σχετιζομένη κατά κάποιον τρόπον μέ τήν φύσιν, τήν άπόστασιν και τήν σύμφωνον δρᾶσιν τών ένεργῶν ομάδων (κέντρων) τοϋ καταλύτου.

Ή κινητική τών δι'ένζύμων καταλυομένων αντιδράσεων έρμηνεύεται διά τής θεωρίας Michaelis-Menten, κατά τήν όποϊαν τό ένζυμον, E, και τό ύπόστρωμα, S, σχηματίζουν ένδιάμεσον σύμπλοκον, ES, τό όποϊον διασπάται περαιτέρω, κατά τό σχήμα:



Ή αντίστροφος αντίδρασις μεταξύ E και P πρός σχηματισμόν τοϋ συμπλόκου ES είναι συνήθως άμελητέα, και κυρίως εις τά πρώτα στάδια τής αντιδράσεως, ότε ή συγκέντρωσις τοϋ P είναι πολύ μικρά. Μέ τήν παραμέλησιν αύτήν ή ταχύτης μεταβολής τοϋ συμ-

πλόκου ES φθάνει τήν στάσιμον κατάστασιν, κατά τήν ὁποίαν ἡ ταχύτης σχηματισμοῦ τοῦ συμπλόκου ES καθίσταται ἴση πρὸς τήν ταχύτητα διασπάσεως αὐτοῦ, ἥτοι:

$$\text{ταχύτης σχηματισμοῦ } ES = k_1 [E][S]$$

$$\text{ταχύτης διασπάσεως } ES = k_2 [ES] + k_3 [ES]$$

Ἄρα εἰς τήν στάσιμον κατάστασιν ἔχομεν:

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1 [E][S] - k_2 [ES] - k_3 [ES] = 0 \quad (9.2)$$

Ἐπομένως ἡ συγκέντρωσις τοῦ συμπλόκου ES, εἰς τήν στάσιμον κατάστασιν, εἶναι:

$$[ES] = \frac{k_1 [E][S]}{k_2 + k_3} = \frac{[E][S]}{K_m} \quad (9.3)$$

ὅπου ἡ σταθερά

$$K_m = \frac{k_2 + k_3}{k_1} \quad (9.4)$$

χαρακτηρίζεται ὡς σταθερά Michaelis.

Ἡ σταθερά Michaelis ἰσοῦται πρὸς τήν σταθεράν διαστάσεως τοῦ συμπλόκου ES, εὐρισκομένου ἐν ἰσορροπίᾳ μετὰ τοῦ ἐλευθέρου ἐνζύμου καὶ ὑποστρώματος. Μεγάλη τιμὴ αὐτοῦ ὑποδηλοῖ ἀσταθὲς σύμπλοκον. Ἐάν $k_2 \gg k_3$ τότε:

$$K_m \approx \frac{k_2}{k_1} \quad (9.5)$$

Ἡ συγκέντρωσις τοῦ ἐλευθέρου ἐνζύμου E εἶναι:

$$[E] = [E_0] - [ES] \quad (9.6)$$

ὅπου $[E_0]$ ἡ ἀρχικὴ συγκέντρωσις τοῦ ἐνζύμου. Ἡ σχέσις αὐτὴ προκύπτει ἐκ τῆς παραδοχῆς ὅτι τὸ ἐνζυμιον ὑφίσταται ὑπὸ τὰς δύο μόνον μορφάς, τοῦ ἐλευθέρου ἐνζύμου καὶ τοῦ συμπλόκου.

Ἐκ τῶν ἐξισώσεων (9.3) καὶ (9.6) λαμβάνομεν:

$$[ES] = \frac{([E_0] - [ES])[S]}{K_m} \quad (9.7)$$

είτε

$$[ES] = \frac{[E_0][S]}{K_m + [S]} \quad (9.8)$$

Συνεπώς η ταχύτης αντιδράσεως του συμπλόκου προς σχηματισμόν του προϊόντος είναι:

$$v = -\frac{d[S]}{dt} = k_3 [ES] = \frac{k_3 [E_0][S]}{K_m + [S]} \quad (9.9)$$

Διά δεδομένην ποσότητα ένζυμου, $[E_0]$, αύξησις της αρχικής ποσότητος του υποστρώματος, $[S_0]$, (καί άρα καί του S), έχει ως αποτέλεσμα τόν κορεσμόν της έπιφανείας του ένζυμου διά του υποστρώματος. Όταν φθάσωμεν εις τό στάδιον τουτο, η ταχύτης της αντιδράσεως λαμβάνει την μεγίστην τιμήν, V_{max} , διά δεδομένην τιμήν E_0 . Προς άπλοποίησιν του συμβολισμού, γράφομεν, εις τό παρόν κεφάλαιον, αντί $V_{max} = V$. Άρα:

$$V = \lim_{S \rightarrow \infty} v = \lim_{S \rightarrow \infty} \frac{k_3 [E_0][S]}{K_m + [S]} \quad (9.10)$$

$$\eta \quad V = \lim_{S \rightarrow \infty} \frac{k_3 [E_0]}{\frac{K_m}{[S]} + 1} \quad (9.11)$$

$$\text{Διά } [S] \rightarrow \infty, \quad 1/[S] \rightarrow 0 \quad \text{καί} \quad \frac{K_m}{[S]} + 1 \rightarrow 1$$

$$\text{καί άρα:} \quad V = k_3 [E_0] \quad (9.12)$$

θέτοντες την τιμήν ταύτην εις την έξίσωσιν (9.10) λαμβάνομεν:

$$v = \frac{V[S]}{K_m + [S]} \quad (9.13)$$

Έκ της προηγουμένης έξισώσεως λαμβάνομεν:

$$\frac{1}{v} = \frac{V[S]}{K_m + [S]} = \frac{K_m}{V[S]} + \frac{1}{V} \quad (9.14)$$

θέτοντες εις διάγραμμα $1/v = f(1/[S])$ λαμβάνομεν εύθειαν μέ κλίσιν K_m/V καί τεταγμένην επί την άρχήν $1/V$.

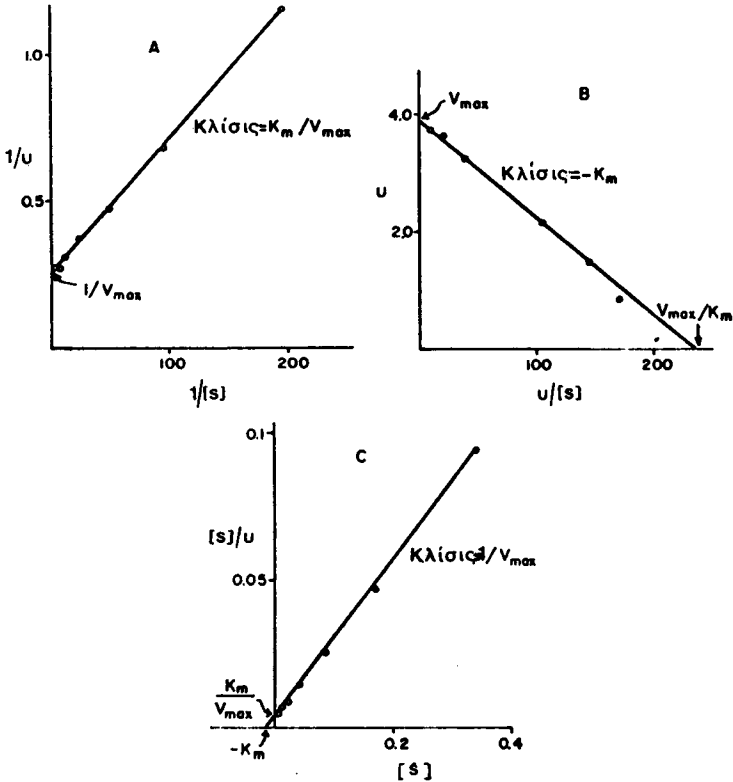
Διά πρακτικούς σκοπούς τροποποιούμεν τήν ἔξισωσιν (9.13) ὡς κάτωθι:

$$\frac{[S]}{u} = \frac{K_m}{V} + \frac{1}{V} [S] \quad (9.15)$$

εἴτε

$$u = - \frac{u}{[S]} K_m + V \quad (9.16)$$

Οὕτως εἰς διάγραμμα $[S]/u=f[S]$ λαμβάνομεν εὐθεῖαν μέ κλίσιν $1/V$ καί τεταγμένην ἐπί τήν ἀρχήν K_m/V . Ὅμοίως εἰς διάγραμμα $u=f(u/[S])$ λαμβάνομεν εὐθεῖαν μέ κλίσιν $-K_m$ καί τεταγμένην ἐπί τήν ἀρχήν V . Τό σχῆμα (9.1) ἀποδίδει τὰς ὡς ἄνω περιπτώσεις A,B,C.



Σχ. 9.1.

Τοιαύτα διαγράμματα χρησιμοποιούνται εύρως εις τόν προσ -
διορισμόν τῆς K_m .

Ἐφ' ὅσον $[E_0]$ εἶναι γνωστόν, ἡ V δίδει τήν k_3 , σχέσις (9.12).
Ἐκ τῆς k_3 καί K_m εὐρίσκομεν τήν σταθεράν σχηματισμοῦ τοῦ
συμπλόκου $[ES]$. Αἱ k_1 καί k_2 πρέπει νά προσδιορισθοῦν δι' ἐ-
τέρων μεθόδων, π.χ. διά μετρήσεων τῆς ταχύτητος πρό τῆς ἀ-
ποκαταστάσεως τῆς στασίμου καταστάσεως κλπ.

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (9.13) προκύπτει ὅτι, ἐάν ἡ συγκέντρω-
σις $[S]$ εἶναι ἀρκούντως μικρά, ὥστε νά δύναται νά παραληφθῇ
ἐναντι τοῦ K_m , τότε:

$$v = -\frac{d[S]}{dt} = \frac{k_3 [E_0][S]}{K_m} = \frac{V}{K_m} [S] \quad (9.17)$$

Διά δεδομένην ποσότητα ἐνζύμου, $[E_0]$, τό V εἶναι σταθερόν καί
ἄρα δι' ὀλοκληρώσεως λαμβάνομεν:

$$[S] = [S_0] e^{-\left(\frac{V}{K_m}\right)t} \quad (9.18)$$

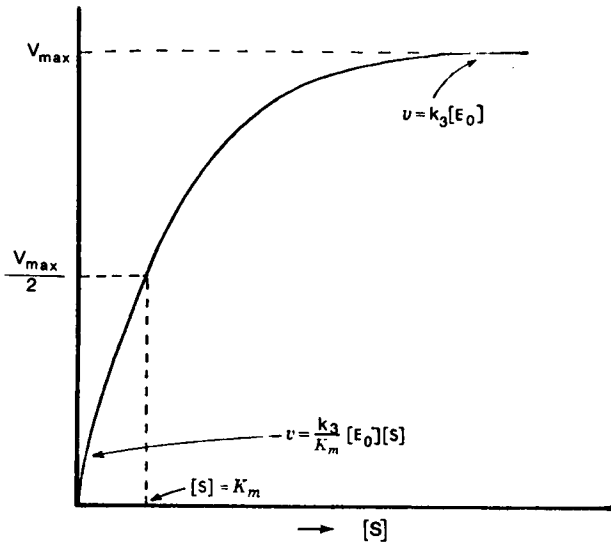
Ἡ ἀντίδρασις εἶναι πρώτης τάξεως ὡς πρός τήν συγκέντρω-
σιν τοῦ ὑποστρώματος.

Ἐάν ἀντιθέτως $[S] \gg K_m$, τότε:

$$v = -\frac{d[S]}{dt} = V \quad (9.19)$$

καί ἐπομένως εἶναι μηδενικῆς τάξεως ὡς πρός τήν συγκέντρω-
σιν τοῦ ὑποστρώματος. Εἰς ἀμφοτέρας τὰς περιπτώσεις εἶναι
πρώτης τάξεως ὡς πρός τήν ὀλικήν συγκέντρωσιν τοῦ ἐνζύμου.
Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (9.13) εἶναι προφανές ὅτι διά $K_m = [S]$ ἔχο-
μεν τό ἡμισυ τῆς μεγίστης ταχύτητος V . Τό σχῆμα (9.2) ἀπο-
δίδει τὰς ὡς ἄνω περιπτώσεις.

Ὁ καθορισμός ὁμως τοῦ μηχανισμοῦ τῆς ἀντιδράσεως ἀπαι-
τεῖ καί ἄλλας πληροφορίας, δεδομένου ὅτι εἰς πολλάς περι-
πτώσεις ἔχομεν καί ἕτερα σύμπλοκα κατά τήν πορείαν τῆς ἀν-
τιδράσεως. Πέραν τούτου εἰς ἀντιδράσεις μέ δύο ὑποστρώματα,
ὡς καί εἰς ἀντιδράσεις παρουσίᾳ παρεμποδιστῶν ἐμφανίζονται
περιπλοκαί.

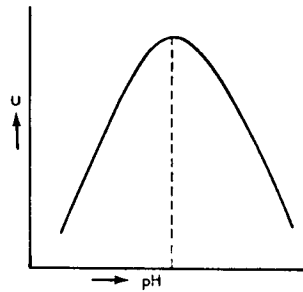


Σχ. 9.2.

“Άλλη περιπλοκή εμφανίζεται όταν η ταχύτης δέν λαμβάνει οριακήν τιμήν, αλλά διέρχεται δι’ένός μεγίστου, λόγω τής προσθήκης έτέρου υποστρώματος είς τό σύμπλοκον.

Διά μεταβολής του pH, έν γένει, η ταχύτης τών ένζυμα - τικών αντίδράσεων διέρχεται δι’ένός μεγίστου, σχήμα (9.3).

Ή βασική ιδέα διά τήν έξήγησιν τής τοιαύτης έξαρτήσεως, είναι ότι τό ένεργόν κέντρον του ένζύμου δύναται νά εύρίσκεται είς διαφόρους καταστάσεις ίονισμού, ήτοι:



Σχ. 9.3.



όπου η μορφή EH_2 έχει έν επί πλέον θετικόν φορτίον έναντι του EH και τούτο έναντι του E . Αί σταθεραί διασπάσεως παρίστανται υπό τής K_b και K_a . Έκάστη μορφή δύναται ν’αντιδράση μετά του υποστρώματος, τό όποιον διά τήν απλότητα θεωρούμεν ως μή ίονιζόμενον, και έπομένως τό σύμπλοκον δύναται νά εύρίσκεται υπό τας έξής μορφάς ίονισμού:



Εάν μόνον ή μορφή EHS οδηγή είς τά προϊόντα, τό σχήμα τής αντίδράσεως θά είναι :



Διά πρακτικούς λόγους, ένταυθα, τά ύδρογονιόντα παρελήφθησαν, αί δέ σταθεραί ίονισμοϋ K είναι :

$$K_b = \frac{[\text{EH}][\text{H}^+]}{[\text{EH}_2]} \quad \text{κλπ.}$$

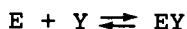
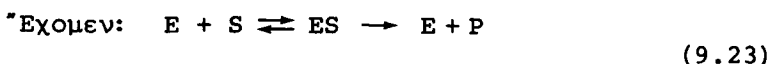
Οϋτως είς δξινον διάλυμα ή ίσορροπία είναι μετατοπισμένη πρός τ' άριστερά καί τό ένζυμον εύρίσκεται κυρίως ώς EH₂, τό δέ σύμπλοκον ώς EH₂S. Έφ' όσον υπετέθη ότι τό EH₂S δέν δίδει άπ' εύθείας προϊόντα, ή ταχύτης αντίδράσεως του EHS (άντιδρωσα μορφή) είναι μικρά. Όμοίως είς βασικόν διάλυμα έχομεν κυρίως τάς μορφάς E καί ES καί ή ταχύτης είναι επίσης μικρά. Είς έν ένδιάμεσον pH, ή συγκέντρωσις του EHS είναι μεγίστη καί ώς έκ τούτου καί ή ταχύτης είναι μεγίστη.

9.2. Ένζυματική παρεμπόδισις

Διά τής κινητικής μελέτης δυνάμεθα νά διακρίνωμεν δύο είδη ένζυματικής παρεμπόδισεως: α) άνταγωνιστικήν παρεμπόδισιν, κατά τήν όποιαν ό παρεμποδιστής έλαττώνει τήν ταχύτητα τής αντίδράσεως διά τής καταλήψεως ένεργοϋ κέντρου επί του ένζύμου, άποκλείων οϋτω τό ύπόστρωμα, καί β) μή άνταγωνιστικήν παρεμπόδισιν, κατά τήν όποιαν, είς πολλάς περιπτώσεις, ό παρεμποδιστής καταστρέφει τήν δραστικότητα του ένζύμου διά συνδυασμοϋ μέ έτερον τμήμα του μορίου του ένζύμου, διάφορον εκείνου επί του όποιου κρατεΐται τό ύπόστρωμα. Αμφότεροι οι

τύποι δύνανται ν'αναλυθοῦν ὡς προηγουμένως. Διὰ χρησιμοποιοῦ-
 ῆσεως τῶν ἰδίων συμβόλων, μέ τήν προσθήκην τῆς συγκεντρώ-
 σεως Y τοῦ παρεμποδιστοῦ, ἡ ἀνάλυσις γίνεται ὡς ἀκολούθως:

α) Ἀνταγωνιστική παρεμπόδισις



Ἡ συγκέντρωσις τοῦ ἐλευθέρου ἐνζύμου εἶναι:

$$[E] = [E_0] - [ES] - [EY] \quad (9.24)$$

Ἡ στάσιμος κατάστασις δίδει:

$$K_m = \frac{[E][S]}{[ES]} \quad (9.3)$$

Ἐπίσης ἔχομεν:

$$K_y = \frac{[E][Y]}{[EY]} \quad (9.25)$$

Διὰ διαιρέσεως ἔχομεν:

$$\frac{K_m}{K_y} = \frac{[EY]}{[Y]} \cdot \frac{[S]}{[ES]} \quad (9.26)$$

ἢ

$$EY = \frac{K_m}{K_y} \frac{[Y][ES]}{[S]} \quad (9.27)$$

Ἀλλά εἶδομεν ὅτι:

$$[E] = [E_0] - [ES] - [EY] \quad (9.24)$$

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (9.3) λαμβάνομεν:

$$[E] = K_m \frac{[ES]}{[S]} \quad (9.28)$$

Ἐκ τῶν ἐξισώσεων (9.24), (9.27) καί (9.28) λαμβάνομεν:

$$K_m \frac{[ES]}{[S]} = [E_0] - [ES] - \frac{K_m}{K_y} \frac{[Y][ES]}{[S]} \quad (9.29)$$

εἶτε

$$[E_0] = [ES] \left[\frac{K_m}{[S]} + 1 + \frac{K_m}{K_v} \frac{[Y]}{[S]} \right] \quad (9.30)$$

Ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως, ἡ ὁποία ὁδηγεῖ εἰς τὰ προϊόντα, εἶναι:

$$v = k_3 [ES] \quad (9.10)$$

Ἐάν V εἶναι ἡ μεγίστη ταχύτης τῆς μὴ παρεμποδιζομένης ἀντιδράσεως,

$$V = k_3 [E_0] \quad (9.12)$$

τότε, βάσει τῶν ἀνωτέρω ἐξισώσεων:

$$v = v \left[\frac{K_m}{[S]} + 1 + \frac{K_m}{K_v} \frac{[Y]}{[S]} \right] \quad (9.31)$$

ἢ

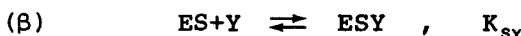
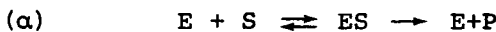
$$\frac{1}{v} = \frac{1}{V} \left[\frac{K_m}{[S]} + 1 + \frac{K_m}{K_v} \frac{[Y]}{[S]} \right] \quad (9.32)$$

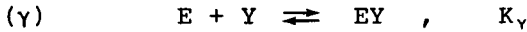
$$= \frac{K_m}{v[S]} \left(1 + \frac{[Y]}{K_v} \right) + \frac{1}{V} \quad (9.33)$$

Συγκρίνοντας τὴν ἐξίσωσιν αὐτὴν μὲ τὴν ἐξίσωσιν (9.14) παρατηροῦμεν ὅτι εἰς διάγραμμα $1/v = f(1/[S])$ ἔχομεν εὐθεῖαν μὲ τὴν αὐτὴν τεταγμένην ἐπὶ τὴν ἀρχὴν, ὡς καὶ εἰς τὴν μὴ παρεμποδιζομένην ἀντίδρασιν, ἀλλὰ μὲ κλίσιν ἠύξημένην κατὰ τὸν παράγοντα $(1+[Y]/K_v)$.

β) Μὴ ἀνταγωνιστικὴ παρεμπόδισις

Θεωρήσωμεν τὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν ὁ παρεμποδιστὴς συνδέεται μετὰ τοῦ ES καὶ καθιστᾷ τοῦτο ἀνενεργόν, ἥτοι $ES+Y \rightleftharpoons ESY$. Ἐάν ὑποθέσωμεν ὅτι ἡ δρᾶσις τοῦ παρεμποδιστοῦ δέν ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ ἐάν τὸ E συνδέεται ἢ ὄχι μετὰ τοῦ S , καὶ ὅτι $K_{sv} = K_v$, θὰ ἔχωμεν τὰς ἐξισώσεις:





Ἡ συγκέντρωση τοῦ ἐλευθέρου ἐνζύμου εἶναι:

$$[E] = [E_0] - [ES] - [EY] - [ESY] \quad (9.34)$$

Ἐφ' ὅσον $K_{S_Y} = K_Y$, ἔπεται ὅτι:

$$\frac{[ES][Y]}{[ESY]} = \frac{[E][Y]}{[EY]} \quad (9.35)$$

εἶτε

$$[ESY] = \frac{[ES][EY]}{[E]} \quad (9.36)$$

Ἄρα:

$$[E] = [E_0] - [ES] - [EY] - \frac{[ES][EY]}{[E]} \quad (9.37)$$

Ἐπειδὴ

$$K_m = \frac{[E][S]}{[ES]}$$

ἔπεται ὅτι:

$$\frac{[ES]}{[E]} = \frac{[S]}{K_m} \quad (9.38)$$

Ἐπομένως ἡ ἐξίσωσις (9.37) γράφεται:

$$\begin{aligned} [E] &= [E_0] - [ES] - [EY] - [EY] \frac{[S]}{K_m} \\ &= [E_0] - [ES] - [EY] \left(1 + \frac{[S]}{K_m} \right) \end{aligned} \quad (9.39)$$

Ἐφ' ὅσον

$$\frac{[E][Y]}{[EY]} = K_Y, \quad \frac{[E][S]}{[ES]} = K_m \quad \text{καί} \quad [E] = K_m \frac{[ES]}{[S]}$$

ἔπεται ὅτι:

$$\frac{K_m}{K_Y} = \frac{[EY][S]}{[Y][ES]}$$

καί

$$[EY] = \frac{K_m}{K_Y} \frac{[Y][ES]}{[S]}$$

Ἐπομένως ἡ ἐξίσωσις (9.39) καθίσταται:

$$[E] = K_m \frac{[ES]}{[S]} = [E_0] - [ES] - \frac{K_m}{K_v} \frac{[Y][ES]}{[S]} \left(1 + \frac{[S]}{K_m}\right) \quad (9.40)$$

Άρα:

$$[E_0] = K_m \frac{[ES]}{[S]} + [ES] + \frac{K_m}{K_v} \frac{[Y][ES]}{[S]} \left(1 + \frac{[S]}{K_m}\right) \quad (9.41)$$

Έπειδή $V = k_3 [E_0]$ και $v = k_3 [ES]$, θα έχουμε:

$$V = v \left[\frac{K_m}{[S]} + 1 + \frac{K_m}{K_v} \frac{[Y]}{[S]} \left(1 + \frac{[S]}{K_m}\right) \right] \quad (9.42)$$

είτε

$$\begin{aligned} \frac{1}{v} &= \frac{K_m}{v[S]} \left(1 + \frac{[Y]}{K_v}\right) + \left(1 + \frac{[Y]}{K_v}\right) \frac{1}{v} \\ &= \left(\frac{K_m}{v[S]} + \frac{1}{v}\right) \left(1 + \frac{[Y]}{K_v}\right) \end{aligned} \quad (9.43)$$

Σύγκρισις μετά της έξιςώσεως (9.33) δεικνύει ότι, είς τήν περίπτωσιν αύτήν, είς διάγραμμα $1/v = f(1/[S])$ έχομεν κλίσιν και τεταγμένην επί τήν άρχήν πολλαπλασιασθεΐσαν επί τόν παράγοντα $(1 + [Y]/K_v)$, λόγω τής παρουσίας του παρεμποδιστοϋ.

9.3. Επίδρασις τής θερμοκρασίας

Η έξάρτησις τής ταχύτητος τής ένζυματικής αντιδράσεως έκ τής θερμοκρασίας δίδει άξιολόγους πληροφορίας ώς πρός τόν μηχανισμόν τής αντιδράσεως. Βεβαίως, αύξησις τής θερμοκρασίας οδηγεί είς άπενεργοποίησιν του ένζύμου και ή ταχύτης τής αντιδράσεως είναι μικρά. Συνήθως εύρίσκεται ότι ή ταχύτης τής ένζυματικής αντιδράσεως, κατά τήν αύξησιν τής θερμοκρασίας, διέρχεται δι'ένός μεγίστου. Η θερμοκρασία αύτή αναφέρεται ώς ή εύνοϊκώτερα θερμοκρασία, άλλ'ή τιμή της έξαρτάται έκ τών συνθηκών του πειράματος. Η άπενεργοποίησις όφείλεται είς μετουσίωσιν τής πρωτεΐνης.

Έκ τής έξιςώσεως (9.9)

$$v = \frac{k_3 [E_0][S]}{K_m + [S]}$$

προκύπτει ότι, εάν $K_m \ll [S]$, ήτοι εις ύψηλάς συγκεντρώσεις ύποστρώματος, τότε θά έχωμεν:

$$v = k_3 [E_0]$$

Διά τήν k_3 άναμένεται έξάρτησις τής ταχύτητος τής αντίδρασεως έκ τής θερμοκρασίας συμφώνως πρός τήν έξίσωσιν Arrhenius. Έάν ή συγκέντρωσις του ένζύμου είναι μικρά τότε ή έξίσωσις (9.9) γράφεται:

$$v = \frac{k_3}{K_m} [E_0] [S]$$

εΐτε

$$v = \frac{k_3 k_1}{k_2 + k_3} [E_0] [S] \quad (9.44)$$

Ή έξάρτησις έκ τής θερμοκρασίας, εις τήν περίπτωσιν αυτήν δέν άναμένεται νά είναι άπλη. Έάν όμως $k_3 \gg k_2$ θά έχωμεν:

$$K_m = \frac{k_2 + k_3}{k_1} \approx \frac{k_3}{k_1}$$

καί άρα:

$$v = k_1 [E_0] [S] \quad (9.45)$$

Εις διάγραμμα $\log v = f(1/T)$ θά έχωμεν εύθειαν καί ή ύπολογιζομένη έκ τής κλίσεως αυτής ένεργεια ένεργοποίησεως θ' άντιστοιχίη εις τήν k_1 . Έάν $k_2 \gg k_3$ τότε:

$$K_m \approx \frac{k_2}{k_1}$$

καί

$$v = \frac{k_3 k_1}{k_2} [E_0] [S] \quad (9.46)$$

καί ή έκ του διαγράμματος $\log v = f(1/T)$ ύπολογιζομένη ένεργεια ένεργοποίησεως θά είναι ίση πρός

$$E_1 + E_3 - E_2$$

όπου αι τρεις τιμαί άντιστοιχοϋν εις τάς τρεις στοιχειώδεις αντίδρασεις.

ΠΙΝΑΞ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

	Σελίς
ΠΡΟΛΟΓΟΣ	3
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	5
ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ Ι	7
1.1. Ταχύτης καί τάξις αντιδράσεως	7
1.2. Μηχανισμός αντιδράσεων	14
ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 2	20
2.1. Συσχέτισις φυσικῶν ιδιοτήτων καί συγκεντρώσεων	20
2.2. Ἀνάλυσις πειραματικῶν ἀποτελεσμάτων	22
2.3. Μέθοδος Ὀλοκληρώσεως	22
2.3.1. Ἀντιδράσεις πρώτης τάξεως	23
2.3.2. Ἀντιδράσεις μηδενικῆς τάξεως	28
2.3.3. Ἀντιδράσεις δευτέρας τάξεως	29
2.3.4. Ἀντιδράσεις τρίτης τάξεως	33
2.3.5. Ἀντιδράσεις η τάξεως	35
2.4. Διαφορική μέθοδος	37
2.5. Σύγκρισις τῶν δύο μεθόδων	39
2.6. Ἀμφίδρομοι αντιδράσεις πρώτης τάξεως	44
2.7. Ἀντιδράσεις ψευδο-πρώτης τάξεως	47
2.8. Παράλληλοι αντιδράσεις πρώτης τάξεως	48
2.9. Ἀμφίδρομοι αντιδράσεις πρώτης καί δευτέρας τάξεως	51
2.10. Ἀμφίδρομοι αντιδράσεις δευτέρας τάξεως	54
2.11. Συντρέχουσαι αντιδράσεις πρώτης καί δευτέρας τάξεως	58
2.12. Παράλληλοι αντιδράσεις πρώτης τάξεως ὀδηγοῦσαι εἰς τό αὐτό προϊόν	60
2.13. Διαδοχικαί αντιδράσεις πρώτης τάξεως	62
2.14. Σειρά διαδοχικῶν αντιδράσεων πρώτης τάξεως	68
ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 3	73
3.1. Σταθεραί ταχύτητος καί σταθεραί ἰσορροπίας	73
3.2. Ἀρχή τῆς μικροσκοπικῆς ἀντιστρεπτότητος	78

	Σελίς
ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 4.	84
4.1. Μέθοδος Onsager	84
4.2. Παραγωγή έντροπίας καί στάσιμος κατάστασις. .	89
4.3. Στάσιμος κατάστασις είς χημικάς άντιδράσεις .	92
ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 5.	98
5.1. Άλυσωταί άντιδράσεις.	98
5.2. Μονομοριακαί άντιδράσεις.	106
5.2.1. Θεωρία Lindemann.	110
5.2.2. Θεωρία Hinshelwood.	114
5.2.3. Θεωρία RRK.	115
5.2.4. Θεωρία Slater	118
ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 6.	122
6.1. Έπίδρασις τής θερμοκρασίης επί τής ταχύτητος των άντιδράσεων	122
6.2. Θεωρίαί επί τής ταχύτητος των άντιδράσεων . .	126
6.2.1. Θεωρία συγκρούσεων.	126
6.2.2. Θεωρία τής μεταβατικής καταστάσεως.	136
6.2.3. Στατιστικός ύπολογισμός τής έξισώσεως ταχύτη- τος άντιδράσεων.	142
6.2.4. Σύγκρισις θεωρίας συγκρούσεων καί μεταβατικής καταστάσεως.	149
6.2.5. Θερμοδυναμική τής ταχύτητος άντιδράσεων . . .	154
ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 7.	160
7.1. Έπίδρασις τής πιέσεως επί τής ταχύτητος των άντιδράσεων	160
7.2. Έπίδρασις τής ίοντικής ίσχύος επί τής ταχύτητος άντιδράσεων	164
7.3. Σταθερά ταχύτητος καί διηλεκτρική σταθερά . .	168
ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 8.	175
8.1. Έτερογενής κατάλυσις.	175
8.2. Καταλυτική δράσις	175
8.3. Φύσις προσροφήσεως.	177
8.4. Περιγραφή των διεργασιών προσροφήσεως διά δια- γραμμάτων δυναμικής ένεργείας	182

8.5.	Ἐνδόθερμος προσρόφησις	186
8.6.	Ἰσόθερμος προσρόφησις	187
8.7.	Προσρόφησις συνοδευομένη ὑπό διασπάσεως . . .	193
8.8.	Ἀνταγωνιστικὴ χημικὴ προσρόφησις	194
8.9.	Εὐκίνησια προσροφηθέντων μορίων	196
8.10.	Στατιστικὸς ὑπολογισμὸς τῆς ἰδανικῆς προσρο- φήσεως	197
8.11.	Κινητικὴ ἀντιδράσεων ἐπὶ ἐπιφανειῶν	201
8.12.	Ἀντιδράσεις ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας	202
8.13.	Χημικὴ παρεμπόδισις	203
8.14.	Περίπτωσις δύο ἀντιδρώντων συστατικῶν	204
8.15.	Σύγκρισις ταχυτήτων ἑτερογενῶν καὶ ὁμοιογενῶν ἀντιδράσεων	205
8.16.	Ἐπίδρασις τῆς ἀκτινοβολίας ἐπὶ τῆς καταλυτι- κῆς δραστηριότητος τῆς ἐπιφανείας	207
ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 9		209
9.1.	Κινητικὴ ἐνζυματικῶν ἀντιδράσεων	209
9.2.	Ἐνζυματικὴ παρεμπόδισις	215
9.3.	Ἐπίδρασις τῆς θερμοκρασίας	219