

ΑΘΑΝΑΣΙΟΥ ΦΑΒΡΙΚΑΝΟΥ
ΚΑΘΗΓΗΤΟΥ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΑΘΗΝΩΝ

ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

ΑΘΗΝΑΙ 1988

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Τό ανά χεῖρας βιβλίον περιλαμβάνει τήν χημικήν κινήτικὴν ἢ ὁποῖα, ὡς καί ἡ κινήτικὴ θεωρία τῶν ἀερίων, ἀποτελεῖ μέρος τοῦ διηγετοῦς κύκλου τῶν μαθημάτων Φυσικοχημείας τὰ ὁποῖα διδάσκονται εἰς τοὺς φοιτητάς τοῦ Χημικοῦ τμήματος.

Ἡ χημικὴ κινήτικὴ ἀποτελεῖ ἓνα ἰδιαιτέρως εὐρύν κλάδον τῆς Φυσικοχημείας. Ὡς ἐκ τούτου εἰς τό βιβλίον τοῦτο περιλαμβάνονται τὰ κεφάλαια ἐκεῖνα τὰ ὁποῖα, κατὰ 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, κατὰ τὰς ἐργαστηριακὰς ἀσκήσεις, θά ἔχη τήν εὐκαιρίαν νά ἀσχοληθῇ μέ αὐτάς.

Τό βιβλίον διαιρεῖται εἰς ἐννέα 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 τὰς ἄλυσωτάς καί μονομοριακάς ἀντιδράσεις. Εἰς τό ἕκτον κεφάλαιον ἀναπτύσσονται αἱ θεωρίαι ἐπὶ τῆς ταχύτητος τῶν ἀντιδράσεων. Τό ἕβδομον κεφάλαιον ἀναφέρεται εἰς τήν ἐπίδρασιν τῆς πίεσεως, διηλεκτρικῆς σταθεραῆς καί ἰοντικῆς ἰσχύος ἐπὶ τῆς σταθεραῆς ταχύτητος τῶν ἀντιδράσεων. Τό ὄγδοον κεφάλαιον περιλαμβάνει τήν ἑτερογενῆ κατάλυσιν, τό δέ ἕνατον καί τελευταῖον κεφάλαιον τὰς ἐνζυματικάς ἀντιδράσεις.

Ἰδιαιτέραι εὐχαριστίαι ἐκφράζονται εἰς τόν ἐπιμελητήν τοῦ ἐργαστηρίου Φυσικοχημείας Δρα κ. Γεώργιον Παλληκάρην, διὰ τήν πολύτιμον βοήθειάν του εἰς τήν κριτικὴν ἀνάγνωσιν τῶν χειρογράφων, τὰς ὑποδειχθείσας βελτιώσεις, τόν ἔλεγχον τῶν ἔξιςσεων καί τήν συνεργασίαν του εἰς τήν διόρθωσιν τῶν δοκιμιῶν.

Ἐπίσης εὐχαριστῶ θερμῶς τήν ἐπιμελήτριαν τοῦ ἐργαστηρίου Φυσικοχημείας Δρα κ. Σοφίαν Βασιλειάδου-Ἀθανασίου, ἡ ὁποῖα, κατὰ 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.

Ἀντικείμενον 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 ὀδεύει 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 ὀδεύει ἡ χημική ἀντίδρασις. Εἰς τήν θερμοδυναμικήν δέν ὑπηρεύρχεται ὁ χρόνος, δηλαδή δέν ἀποτελεῖ θερμοδυναμικήν μεταβλητήν. Ἡ μέν θερμοδυναμική μᾶς λέγει μέχρι ποίου σημείου θά ὀδεύσῃ 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 καὶ ἀντιδρώντων. Χαρακτηριστικόν παράδειγμα εἶναι ἡ σταθερότης μίγματος ὑδρογόνου καὶ ὀξυγόνου, εἰς συνήθη θερμοκρασίαν, παρά τὴν μεγάλην $-ΔG$ τιμὴν διὰ τὸν μετασχηματισμὸν εἰς H_2O . Ἀντιθέτως, H^+ καὶ OH^- ἐνοῦνται ταχύτατα πρὸς σχηματισμὸν ὕδατος, παρά τὴν μικρὰν τιμὴν $-ΔG$ διὰ τὴν ἀντίδρασιν αὐτήν.

Μεγάλη προσπάθεια καταβάλλεται ἵνα αἱ παρατηρούμεναι ταχύτητες τῶν διαφόρων ἀντιδράσεων ἐξηγηθοῦν διὰ τῶν ἰδιοτήτων τῶν μορίων, τὰ ὁποῖα λαμβάνουν μέρος εἰς τὴν ἀντίδρασιν. Ἰδιαιτέρως ἐπιζητεῖται ἡ χρησιμοποίησις πληροφοριῶν ἐκ τῆς στατιστικῆς θερμοδυναμικῆς καὶ τῆς κινητικῆς θεωρίας, αἱ ὁποῖαι δύνανται νὰ ἔχουν ἀμεσον ἐφαρμογὴν εἰς τὴν κινητικὴν τῶν ἀντιδράσεων. Συσχέτισις τῆς ταχύτητος ἀντιδράσεως καὶ θερμοδυναμικῶν συναρτήσεων θὰ γίνῃ εἰς τὴν θεωρίαν τῆς μεταβατικῆς καταστάσεως.

Πρὶν ἢ ἐξετάσωμεν τὴν ταχύτητα τῶν ἀντιδράσεων πρέπει νὰ καθορίσωμεν τὸ ὑπὸ μελέτην σύστημα. Τὸ σύστημα δύναται νὰ εἶναι κλειστὸν ἢ ἀνοικτὸν. Συνήθως ἀναφερόμεθα εἰς κλειστὸν, σταθεροῦ ὄγκου, σύστημα ὑπὸ τὴν ἐννοιαν ὅτι δέν ἀνταλλάσσεται ὕλη μετὰ τοῦ περιβάλλοντος καὶ οἰαδήποτε μεταβολὴ εἰς τὴν συγκέντρωσιν ὀφείλεται εἰς τὴν χημικὴν ἀντίδρασιν. Ἡ πειραματικὴ καὶ θεωρητικὴ μελέτη αὐτοῦ εἶναι εὐκολωτέρα καὶ ἀντιστοιχεῖ εἰς τὰς συνήθεις περιπτώσεις τοῦ ἐργαστηρίου. Εἰς τὰ ἀνοικτὰ ἢ ρέοντα συστήματα, τὰ ἀντιδρώντα εἰσέρχονται κατὰ τρόπον συνεχῆ εἰς τὸν χώρον τῆς ἀντιδράσεως, ἐνῶ τὰ προϊόντα, καθ' ὅμοιον τρόπον, ἀπομακρύνονται. Τὸ σύστημα θεωρεῖται ὁμοιογενές ἐάν ἡ ἀντίδρασις λαμβάνῃ χώραν εἰς μίαν μόνον φάσιν, ἄλλως εἶναι ἑτερογενές. Τὸ πρόβλημα τῆς ὁμοιογενείας τοῦ συστήματος δέν εἶναι ἀσήμαντον, δεδομένου ὅτι, πολλὰς φορές, τὰ τοιχώματα τοῦ περιέχοντος τὸ ἀντιδρῶν μῆγμα δοχείου δύνανται νὰ ἀποτελέσουν τὴν δευτέραν φάσιν τοῦ ἑτερογενοῦς πλέον συστήματος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 1

1.1. Ταχύτης καί τάξις ἀντιδράσεως

Ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως δύναται νά προσδιορισθῆ ἐκ μετρήσεων τῆς συγκεντρώσεως, 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 ἔξη 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 πίεσεως, ή της επιφανείας (προκειμένου περί έτερογενών αντιδράσεων) κλπ. Έκ της μελέτης όλων των παραγόντων οι όποιοι έπηρεάζουν την ταχύτητα μιās αντιδράσεως δυνάμεθα νά έχωμεν ώρισμένες 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 εΐναι ή ταχύτης της βραδυτέρας των ένδιαμέσων τούτων αντιδράσεων.

Διά την μελέτην της ταχύτητος των χημικών αντιδράσεων πρέπει νά έργαζώμεθα 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 εΐναι αυτόνοτος. 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 άποτελεΐ φυσικήν μεταβλητήν της αντιδράσεως.

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

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

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

Τό ποσοστὸν τῆς μετατροπῆς f ὁρίζεται ὑπὸ τῆς σχέσεως

$$f = \frac{\xi}{\xi_{\max}}$$

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

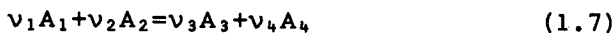
$$f = 1 - \frac{n_{\ell}}{n_{\ell}^0} \quad (1.5)$$

Ἡ ταχύτης ἀντιδράσεως ὁρίζεται ὑπὸ τῆς σχέσεως

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

Ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως R , ὡς καὶ ἡ μεταβλητὴ προόδου τῆς ἀντιδράσεως ξ , εἶναι ἐκτατικὴ ἰδιότης τοῦ συστήματος.

Διὰ τὴν γενικὴν ἀντίδρασιν



ἔχομεν:

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

Ἐάν ὁ ὄγκος τοῦ συστήματος παραμένῃ σταθερός, ἦτοι εἶναι ἀνεξάρτητος τοῦ χρόνου, τότε ἡ ταχύτης ἀντιδράσεως ἐκφράζεται συναρτήσῃ 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:

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

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 ἐκφράσιν τῆς ταχύ-

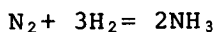
τήτος της αντίδρασης. Οιαδήποτε ξ αυτών είναι ικανοποιητική.

Συνεπώς δυνάμεθα νά γράψωμεν:

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

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

Ἐφ' ὅσον ἐκ τῆς $dn_i = \nu_i d\xi$ προκύπτει $n_i = n_i^0 \pm \nu_i \xi$, ἔπεται ὅτι διὰ τὴν αντίδρασιν



ἔχομεν, διὰ $V = \text{σταθερόν}$

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

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

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

Ἄρα:

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

ἦτοι ἡ ταχύτης σχηματισμοῦ τῆς ἀμμωνίας εἶναι διπλασία τῆς ταχύτητος καταναλώσεως τοῦ ἀζώτου καὶ ἡ ταχύτης καταναλώσεως τοῦ ὑδρογόνου εἶναι τριπλασία τῆς ταχύτητος καταναλώσεως τοῦ ἀζώτου.

Ἄρα:

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

Γενικῶς ἡ ταχύτης οιασδήποτε ἀντίδρασης εἶναι συνάρτησις τῶν συγκεντρώσεων ἐκάστου συστατικοῦ τῆς ἀντίδρασης, ἦτοι:

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

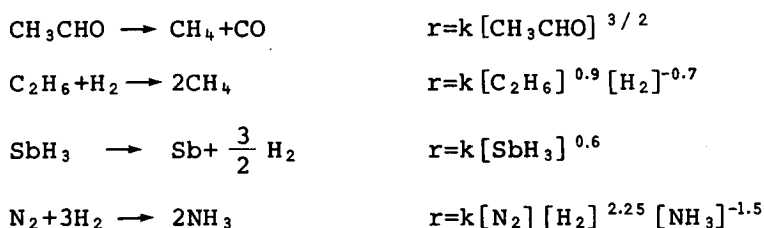
ὅπου ἡ συνάρτησις $f(c_i)$ ἐκφράζει τὸ τρόπον κατὰ τὸν ὁποῖον ἡ ταχύτης ἐξαρτᾶται ἐκ τῶν συγκεντρώσεων c_i , καὶ $k = \text{σταθερά, κυρίως συνάρτησις τῆς θερμοκρασίας.}$

Ἐξετάζοντες τὴν μορφήν τῆς συναρτήσεως τῶν συγκεντρώσεων, ἐξίσωσις (1.12), εὐρίσκομεν ὅτι, εἰς πολλὰς ἀντιδράσεις,

ή συνάρτησις αὐτή ἔχει τήν ἀπλήν μορφήν

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

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



Ἐάν α_i ἀναφέρονται εἰς τά ἀντιδρώντα συστατικά, (α_i τῶν προϊόντων = 0), τότε ἡ ἔκφρασις

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

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

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

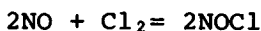
Ἐπομένως, ἀντιδράσεις αἱ ὁποῖαι ἀκολουθοῦν τήν ἀπλήν αὐτήν ἐξίσωσιν τῆς ταχύτητος καλοῦνται ἀντιδράσεις a τάξεως ὡς πρός τό ἀντιδρῶν συστατικόν A , b τάξεως ὡς πρός τό ἀντιδρῶν

συστατικών Β και C τάξεως ως προς τό 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 νά χρησιμοποιηθοῦν εἰς τόν ὑπολογισμόν τοῦ χρόνου ἀντιδράσεως, τῆς ἀποδόσεως καὶ τῶν καλυτέρων, οἰκονομικῶς, συνθηκῶν. Ἐπίσης προσφέρουν μίαν βάσιν διὰ τόν μηχανισμόν τῆς ἀντιδράσεως. Πρέπει νά 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 ἀλγεβρικός 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 νά 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 τό ἄθροισμα τῶν ἐκθετῶν τῶν συγκεντρώσεων εἰς τὴν διαφορικὴν ἐκφρασιν τῆς ταχύτητος διὰ τὴν ὀλικὴν ἀντίδρασιν, ἡ ὁποία εἶναι δυνατὸν νά περιλαμβάνη ἐπὶ μέρους στοιχειώδεις ἀντιδράσεις.

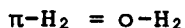
Ἡ ἀντίδρασις



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

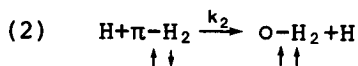
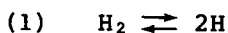
$$-\frac{d[\text{Cl}_2]}{dt} = k_3 [\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]$$

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



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

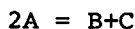
Οὕτω διὰ τήν ὡς ἄνω ἀντίδρασιν ἔχομεν:



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

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

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



ὁ στοιχειομετρικός συντελεστής τοῦ Α εἶναι 2. Τοῦτο δέν σημαίνει ὅτι $\alpha = 2$. Εἰς στοιχειώδεις ὁμοῦ ἀντιδράσεις, ἥτοι ἀπλᾶς ἀντιδράσεις αἱ ὁποῖαι λαμβάνουν χώραν εἰς ἓν στάδιον, ἀναμένεται ὅτι ἡ τάξις, ὡς πρὸς ἓν συστατικόν, θά ἰσοῦται πρὸς τόν στοιχειομετρικόν συντελεστήν τῆς ἐξισώσεως. Ἡ τάξις τῆς ἀντιδράσεως θά εὔρεθῇ **π ε ι ρ α μ α τ ι κ ῶ ς** ἐκ τοῦ νόμου ὁ ὁποῖος ἀνταποκρίνεται εἰς τὰ 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 μικρὸς ἀκέραιος ἀριθμὸς 1, 2 ἢ 3, ἀλλ' ὄχι μηδέν ἢ κλασματικὸς.

Ἡ σταθερά k καλεῖται "σταθερά ταχύτητος" ἢ "εἰδική ταχύτης" καί ἰσοῦται ἀριθμητικῶς πρὸς τήν ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως ὅταν αἱ συγκεντρώσεις τῶν ἀντιδρώντων συστατικῶν εἶναι ἴσαι πρὸς τήν μονάδα. Ὁ ὀρισμὸς αὐτός δίδει μίαν φυσικὴν ἔννοιαν εἰς τήν σταθεράν ταχύτητος. Διὰ δεδομένην ἀντί-

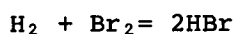
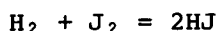
δρασιν και δεδομένην θερμοκρασίαν ή τιμή της k είναι σταθερά και αποτελεί μέτρον της χημικής "δραστηκότητος" του συστήματος. Έκάστη χημική αντίδρασις χαρακτηρίζεται από την τιμήν της k , διά δεδομένην θερμοκρασίαν, ή αναλυτική μορφή της οποίας θά δοθῆ ἀργότερον. Είναι προφανές ότι αι διαστάσεις της k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

Βάσει της εξισώσεως ($-dc/dt=kc$) 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 $\text{cm}^{1-n} \text{ t}^{-1}$, ὅπου n ή ὀλική τάξις της αντιδράσεως. Π.χ. δι' αντίδρασιν πρώτης τάξεως ἔχομεν $\text{cm}^0 \cdot \text{t}^{-1}$ και ἄρα αι διαστάσεις της k_1 είναι s^{-1} .

1.2. Μηχανισμός αντιδράσεων

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

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



ἐν τούτοις ή συναρτησιακή σχέσις μεταξύ ταχύτητος της αντιδράσεως και συγκεντρώσεως είναι διάφορος.

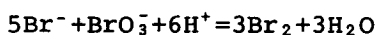
$$\frac{d[\text{HJ}]}{dt} = k_2 [\text{H}_2] [\text{J}_2]$$

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

Ἡ διαφορά, ὡς θά ἴδωμεν, ὀφείλεται εἰς τόν διάφορον μηχανισμόν τῶν δύο αντιδράσεων. Εἰς τήν περίπτωσιν της αντιδράσεως H_2-Br_2 ή τάξις αντιδράσεως δέν ἔχει ἔννοιαν.

Ἡ ταχύτης, μετά της οποίας ἀποκαθίσταται ή ἰσορροπία, ἐξαρτᾶται ἐκ του μηχανισμοῦ της αντιδράσεως, 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 αντίδρασεως υπό διαφόρους συνθήκας δυνάμεθα, ως ήδη έλέχθη, νά έχωμεν, εις ώρισμένας περιπτώσεις, πληροφορίας επί του μηχανισμού της αντίδρασεως. Τοῦτο όμως δέν είναι έπαρκές. Αί πλείσται τών χημικῶν αντίδρασεων είναι πολύπλοκοι, υπό την έννοιαν ότι δδεύουν δι'ένδιαμέσων σταδίων πρὸς τά τελικά προϊόντα. Ἐκαστον τῶν ένδιαμέσων σταδίων ἀποτελεῖ μίαν στοιχειώδη αντίδρασιν. Συνεπῶς, μεγίστης σπουδαιότητος είναι ἡ γνώσις τῶν γενικῶν χαρακτηριστικῶν τῶν διαφόρων δυνατῶν στοιχειωδῶν αντίδρασεων αἱ ὁποῖαι συνιστοῦν τήν ὀλικήν χημικήν αντίδρασιν. Ἐκάστη στοιχειώδης αντίδρασις χαρακτηρίζεται ἐκ τῆς μοριακότητος αὐτῆς. Ὁ ὅρος μοριακότης αντίδρασεως ἀναφέρεται εἰς τόν μοριακόν μηχανισμόν διὰ τοῦ ὁποῖου αὐτή λαμβάνει χώραν. Αἱ στοιχειώδεις ἀντιδράσεις χαρακτηρίζονται ὡς μονομοριακαί, δί-τρί-μοριακαί ἀναλόγως τοῦ ἀριθμοῦ τῶν μορίων τά ὁποῖα ὑπεισέρχονται, ὡς ἀντιδρώντα, εἰς τήν στοιχειώδη ἀντίδρασιν. Ὁ λόγος διὰ τόν ὁποῖον δέν ἔχομεν ἀντιδράσεις μεγαλύτερας μοριακότητος δέν είναι ὅτι τοιαῦται ἀντιδράσεις δέν δύνανται νά λάβουν χώραν, ἀλλά διότι δέν δύνανται νά προσδιορισθοῦν, δεδομένου ὅτι ἕτεροι, πλέον ἀποδοτικοί, 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 κατὰ προσέγγισιν ἐκ τοῦ λόγου τῆς μοριακῆς διαμέτρου, σ , πρὸς 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 ἀντίδρασις



Διὰ ταύτην ἔχομεν:

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

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:

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^0 = k$$

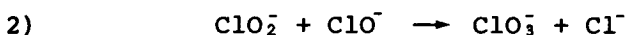
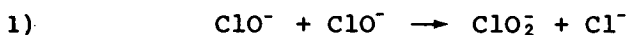
τότε ἡ ἀντίδρασις εἶναι μηδενικῆς τάξεως. Προφανῶς ὅμως δέν δύναται ν' ἀντιστοιχῆ εἰς μηδενικήν μοριακότητα. Εἰς τὰς περιπτώσεις αὐτάς ἡ ταχύτης καθορίζεται ἀπό ἕτερουσ παράγοντας καί ὄχι ἀπό τήν συγκέντρωσιν (ὡς π.χ. ἀπό τήν ἀπορρόφωσιν φωτός εἰς τὰς φωτοχημικὰς ἀντιδράσεις).

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

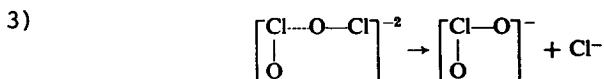
Ὡς ἐλέχθη, ἡ τάξις τῆς ἀντιδράσεως ἀναφέρεται εἰς τήν πειραματικήν κινητικήν ἐξίσωσιν ἐνῶ ἡ μοριακότης εἰς τόν μηχανισμόν. Ἀργότερον θά δειχθῆ ὅτι διὰ νά λάβῃ χώραν μία ἀντίδρασις, τὰ μόρια πρέπει νά ἀνυψωθοῦν εἰς κατάστασιν μεγαλύτερας ἐνεργείας, ὅτε καί σχηματίζουσ τό ἐνεργόν σύμπλοκον. Ὑπό τήν ἔννοιαν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

ὁ ἀριθμὸς τῶν μορίων τὰ ὁποῖα σχηματίζουν τὸ ἐνεργὸν σύμπλο-
κον.

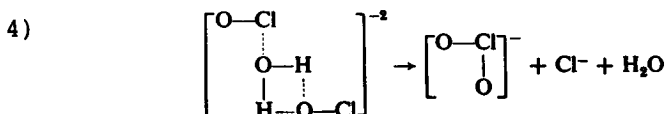
Γενικῶς, ἀπὸ κλασσικῆς πλευρᾶς, ὑπὸ τὸν ὄρον "μηχανισμὸς ἀντιδράσεως" ἐννοοῦμεν τὰς ἐπὶ μέρους στοιχειώδεις ἀντιδρά-
σεις (αἱ ὁποῖαι δύνανται νὰ περιλαμβάνουν μόρια, ἄτομα, ρί-
ζας, ἰόντα) καὶ αἱ ὁποῖαι ἐξηγοῦν τὴν παρατηρουμένην κινητι-
κὴν συμπεριφορὰν. Αἱ ἐπὶ μέρους στοιχειώδεις ἀντιδράσεις λαμ-
βάνουν χώραν διαδοχικῶς ἢ καὶ παραλλήλως καὶ δίδουν τὴν συν-
ολικῶς παρατηρουμένην ἀντίδρασιν. Ὁ μηχανισμὸς δὲν δύναται
νὰ προκύψῃ ἐκ τῆς στοιχειομετρικῆς ἐξισώσεως. Σήμερον ὁμοῦ
ὁ ὄρος "μηχανισμὸς ἀντιδράσεως" περιλαμβάνει τὴν γνῶσιν ὄχι
μόνον τῶν ἐνδιαμέσων σταδίων ἀλλὰ καὶ τὴν λεπτομερῆ στερεο-
χημικὴν ἀπεικόνισιν ἐκάστου σταδίου. Τοῦτο συνεπάγεται ὄχι
μόνον τὴν γνῶσιν τῆς συνθέσεως τοῦ ἐνεργοῦ συμπλόκου (μεταβα-
τικῆς καταστάσεως) ἐκ τῶν ἀτόμων ἢ μορίων τῶν ἀντιδρώντων ἀλ-
λά καὶ τὴν γεωμετρίαν τοῦ ἐνεργοῦ συμπλόκου συναρτήσῃ τῶν
διατομικῶν ἀποστάσεων καὶ γωνιῶν. Ἡ μεταβατικὴ κατάσταση ἀ-
ποτελεῖ ἓν ἐνδιάμεσον ἐνεργὸν σύμπλοκον τὸ ὁποῖον, ἐξ ὀρι-
σμοῦ, δὲν δύναται νὰ ἀπομονωθῇ καὶ πρέπει νὰ θεωρηθῇ ὡς ἓν
"μεταβατικὸν εἶδος" (in transit) τὸ ὁποῖον εὐρίσκεται ἐν ἰ-
σορροπία μετὰ τῶν ἀντιδρώντων. Ἡ μετατροπὴ ὑποχλωριωδῶν ἰόν-
των εἰς χλωρικά ἰόντα λαμβάνει χώραν εἰς δύο στάδια



Τὸ πρῶτον στάδιον εἶναι τὸ βραδύ στάδιον καὶ συνεπῶς τὸ κα-
θορίζον 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 ἀντι-
δράσεώς των μετὰ ὑποχλωριωδῆ ἰόντα εἶναι ταχεῖα. Ἐκ τούτου
προκύπτει ὁ μηχανισμὸς τῆς ἀντιδράσεως (στάδια 1,2) κατὰ τὸν
κλασσικόν (καὶ παλαιότερον) ὀρισμὸν. Εἰς τὸν νέον ὀρισμὸν ἔ-
χομεν τὸ στάδιον (3), ἥτοι μεταφορὰν ἐνὸς ἀτόμου ὀξυγόνου με-
ταξὺ ἰόντων, κατὰ τὸ σχῆμα (3).



Ὁ μηχανισμός αὐτός ἐπιτρέπει τήν ὑπαγωγήν 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 ὀδηγεῖ 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 ὁμοία, εἴτε συμμετέχει ὁ διαλύτης εἴτε ὄχι. Ἐάν ἡ σχέση (3) ἢ (4) εἶναι πλέον ἀκριβῆς ἢ ὄχι εἶναι θεωρητικῆς σημασίας. Ἐάν ὁμως λάβωμεν ὑπ' ὄψιν, ὅτι ἡ ὑδρόλυσις ὀργανικῶν ἀλογονιδίων μέ ἀσύμμετρον ἄτομον ἀνθρακος δύναται νά ὀδηγήσῃ εἰς ἀλκοόλην μέ σύγχρονον ἀναστροφήν τῆς ἀπεικονίσεως, τότε ἡ ἀναγκαιότης τῆς λεπτομεροῦς ἀπεικονίσεως καθίσταται πρόδηλος. Ἡ χρήσις ἰσοτόπων δύναται νά δώσῃ πολυτίμους πληροφορίας ἐπί τοῦ μηχανισμοῦ τῶν ἀντιδράσεων. Οὕτω διά τήν ἀντίδρασιν ἰσοτοπικῆς ἀνταλλαγῆς τούτων εὑρέθη ὅτι ἡ ταχύτης ἀναστροφῆς εἶναι ἴση πρὸς τήν ταχύτητα τῆς ἰσοτοπικῆς ἀνταλλαγῆς. Κατὰ ταῦτα, μολονότι ἡ κινητική τῆς ἀντιδράσεως εἶναι λίαν χρήσιμος διά τόν καθορισμόν τῶν στοιχειωδῶν ἀντιδράσεων, ἡ στερεοχημική ἀπεικόνισις ἀπαιτεῖ τήν χρησιμοποίησιν ἑτέρων μὴ κινητικῶν μεθόδων (χρήσιν ἰσοτόπων, φασματοσκοπίαν κλπ).

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

συμβολής του διαλύτου H_2O εις διαφόρους αντιδράσεις δύναται νά αντιμετωπισθῆ διὰ τῆς χρήσεως ὕδατος περιέχοντος ^{18}O ἢ D . Ἐπομένως, διὰ τὴν πλήρη μελέτην μιᾶς αντιδράσεως καθίσταται ἀναγκαία ἡ χρησιμοποίησις περισσοτέρων τῆς μιᾶς (κινητικῶν καὶ μὴ) μεθόδων.

Ἐν πάσῃ ὁμῶς περιπτώσει, πρέπει νά τονισθῆ ὅτι τὰ πειραματικά, κινητικά κλπ. δεδομένα δύναται νά ἐρμηνευθοῦν διὰ περισσοτέρων τοῦ ἑνός μηχανισμῶν. Δηλαδή ὑπάρχουν καὶ ἕτεροι μηχανισμοὶ σύμφωνοι πρὸς τὰ πειραματικά δεδομένα. Τὰ ἀποτελέσματα ἐκ κινητικῶν μετρήσεων (καὶ ἄλλων πειραμάτων) ἀποδίδουν πραγματικὰς σχέσεις. Ὁ μηχανισμὸς ἀποτελεῖ θεωρητικὸν ὑπόδειγμα τὸ ὁποῖον δημιουργεῖται διὰ νά ἐξηγήσῃ τὰς εὐρεθείσας πειραματικὰς σχέσεις. Οὐδέποτε δύναται νά θεωρηθῆ ὡς ἀπόδειξις ὑπὸ τὴν μαθηματικὴν ἔννοιαν. Συνεπῶς ἡ κινητικὴ μελέτη καὶ τὰ ἄλλα πειραματικά δεδομένα δέν ὁδηγοῦν μονοσημάντως εἰς ἓνα μηχανισμὸν. Ἔτερα, νεώτερα, δεδομένα εἶναι δυνατόν νά ὁδηγήσουν εἰς τὴν διατύπωσιν ἑνός νέου μηχανισμοῦ. Δεχόμενοι συνεπῶς ἓνα μηχανισμὸν ἀντιδράσεως πρέπει νά προσθέτωμεν "ὁ πιθανώτερος μηχανισμὸς". Ὁ βαθμὸς βεβαιότητος διὰ τινὰ μηχανισμὸν δέν δύναται νά εἶναι μεγαλύτερος τῆς βεβαιότητος μετὰ τῆς ὁποίας καθωρίσθη ὁ μηχανισμὸς αὐτός.