ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 2

2.1. Συσχέτισις φυσικῶν ἰδιοτήτων καί συγκεντρώσεων

Ἡ χημική ἀνάλυσις, ὡς ἤδη ἀνεφέρθη, δίδει ἀπ' εὐθείας τήν τιμήν τῆς συγκεντρώσεως. Αἱ φυσικαί μέθοδοι ἔχουν τό πλεονέκτημα τῆς ταχείας καί συνεχοῦς μετρήσεως, ἀλλά καί τό μειονέκτημα ὅτι δέν δίδουν ἀπ'εὐθείας τάς τιμάς τῆς συγκεντρώσεως. Πέραν τούτου τά σφάλματα λόγω παραπλεύρων ἀντιδράσεων εἶναι δυνατόν νά μεγιστοποιηθοῦν, ὡς π.χ. εἰς φασματοφωτομετρικάς μελέτας ὅταν ἔχομεν ἐλαχίστας ποσότητας ἰσχυρῶς χρωματισμένων παραπροϊόντων ἤ προσμίξεων, αἱ ὁποῖαι δύνανται νά καταστήσουν ἀσαφῆ τήν μέτρησιν τῶν ἐπιζητουμένων ἰδιοτήτων. Διά τήν χρησιμοποίησιν μιᾶς φυσικῆς μεθόδου πρέπει ἡ μετρουμένη τιμή τῆς φυσικῆς ἰδιότητος τῶν ἀντιδρώντων νά διαφέρη τῆς τῶν προϊόντων. Ἑτέρα προϋπόθεσις εἶναι ὅτι αὐτή πρέπει νά μεταβάλλεται, κατά τρόπον ἁπλοῦν, μετά τῆς συγκεντρώσεως. Ἡ πλέον ἁπλῆ καί χρήσιμος σχέσις εἶναι ἡ παρέχουσα τήν φυσικήν ἰδιότητα ὡς εὐθύγραμμον συνάρτησιν τῆς συγκεντρώσεως. Θεωρήσωμεν τήν ἀντίδρασιν:

$$nA + mB + pC = rZ$$

ὅπου Z = προϊόντα.

Ἔστω λ ἡ τιμή 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 τήν συνεισφοράν τοῦ διαλύτου καί οἱ ἄλλοι ὅροι μεταβάλλονται μετά τῆς συγκεντρώσεως, ὡς π.χ.

$$\lambda_A = k_A[A]$$

εἴτε

$$\lambda_A = k_A[A] + q \qquad (2.2)$$

ὅπου k_A καί q σταθεραί.

Ἔστω ὅτι ἡ ἀρχική συγκέντρωσις τῶν ἀντιδρώντων εἶναι $a, b,$ καί c ἀντιστοίχως. Ἐάν x εἶναι ἡ μεταβλητή τῆς ἀντιδράσεως τότε εἰς χρόνον t θά ἔχωμεν:

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

καί

$$\lambda_0 = \lambda_M + k_A\alpha + k_B b + k_C c \qquad (2.4)$$

$$\lambda_\infty = \lambda_M + k_B\left(b - \frac{m\alpha}{n}\right) + k_C\left(c - \frac{p\alpha}{n}\right) + k_Z\frac{r\alpha}{n} \qquad (2.5)$$

ὅπου λ_0 καί λ_∞ εἶναι αἱ ἀρχικαί καί τελικαί τιμαί τοῦ λ. Εἰς τήν ἐξίσωσιν (2.5) ὑποτίθεται ὅτι τό ἀντιδρῶν συστατικόν A παρίσταται εἰς περιωρισμένην ποσότητα.

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

$$\lambda_\infty - \lambda_0 = k_Z\frac{r\alpha}{n} - k_A\alpha - k_B\frac{m\alpha}{n} - k_C\frac{p\alpha}{n} \qquad (2.6)$$

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

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

Ἄρα δυνάμεθα νά γράψωμεν:

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

ὅπου

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

Ἐκ τούτων λαμβάνομεν τάς κινητικῶς χρησίμους σχέσεις

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

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω προκύπτει καί

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

Αἱ σχέσεις αὗται ἁπλοποιοῦνται ἐάν b/a=m/n κλπ.
Ἐπί παραδείγματι διά τήν πίεσιν θά ἔχωμεν:

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

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

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

καί

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

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 ἄμεσον ἤ ἔμμεσον, ἡ συγκέντρωσις εἰς διαφόρους χρόνους. Τό πρόβλημα συνεπῶς εἶναι νά ἐκφράσωμεν αὐτήν διά μιᾶς ἐξισώσεως, ἡ ὁποία συνδέει τήν ταχύτητα μέ τάς συγκεντρώσεις, καί νά καθορίσωμεν τήν τάξιν καί τήν σταθεράν ταχύτητος.
Ὑπάρχουν δύο κύριαι μέθοδοι προσδιορισμοῦ τῆς τάξεως καί τῆς σταθερᾶς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως:

1) Ἡ μέθοδος τῆς ὁλοκληρώσεως
2) Ἡ διαφορική μέθοδος.

2. 3. Μέθοδος Ὁλοκληρώσεως

Κατά τήν μέθοδον αὐτήν ἐκκινοῦμεν μέ τήν ἐξίσωσιν ταχύτητος, τήν όποίαν θεωροῦμεν ὡς ἀποδίδουσαν τάς πειραματικάς τιμάς τῆς συγκεντρώσεως συναρτήσει τοῦ χρόνου. Ἐάν π.χ. θεωρήσωμεν ὅτι ἀκολουθεῖ τήν ἀντίδρασιν πρώτης τάξεως, ἐκκινοῦμεν ἐκ τῆς διαφορικῆς σχέσεως

$$-\frac{dc}{dt} = kc \tag{2.14}$$

ὅπου c ἡ συγκέντρωσις τοῦ ἀντιδρῶντος συστατικοῦ.
Ἡ ἐξίσωσις αὐτή ὁλοκληροῦται καί δίδει τήν c ὡς ἀναλυτικήν συνάρτησιν τοῦ t. Δι'ἀντικαταστάσεως τῶν πειραματικῶν τιμῶν c καί t εἰς τήν ὁλοκληρωμένην ἐξίσωσιν, εὑρίσκομεν, ἐκ τῆς τιμῆς τῆς σταθερᾶς ταχύτητος k, ἐάν πράγματι ἡ ἀντίδρασις εἶναι τῆς τάξεως αὐτῆς. Ἐάν δέν ὑπάρχῃ σύμπτωσις, ὡς πρός τάς τιμάς k, δοκιμάζομεν ἑτέραν ἐξίσωσιν ταχύτητος (π.χ. δευτέρας τάξεως κλπ.) μέχρις ὅτου ἔχομεν ἱκανοποιητικήν σύμπτωσιν ὡς πρός τήν τιμήν k.

2.3.1. Ἀντιδράσεις πρώτης τάξεως

Ἔστω ὅτι ἔχομεν τήν ἀντίδρασιν

$$A \longrightarrow P$$

Ὑποθέτομεν ὅτι εἰς χρόνον t=0, ἡ συγκέντρωσις τοῦ A εἶναι α, τοῦ δέ προϊόντος P εἶναι μηδέν. Μετά χρόνον t ἡ συγκέντρωσις τοῦ P εἶναι x καί τοῦ A εἶναι α-x. Ἡ ταχύτης σχηματισμοῦ τοῦ προϊόντος P εἶναι dx/dt καί συνεπῶς διά πρώτης τάξεως ἀντίδρασιν ἔχομεν:

$$\frac{dx}{dt} = k(\alpha-x) \tag{2.15}$$

Ἐκ ταύτης λαμβάνομεν:

$$\frac{dx}{\alpha-x} = kdt, \qquad -\ln(\alpha-x) = kt+C \tag{2.16}$$

ὅπου C ἡ σταθερά ὁλοκληρώσεως. Ἡ σταθερά αὐτή ὑπολογίζεται ἐκ τῆς ὁριακῆς συνθήκης ὅτι διά t=0, x=0. Ἄρα:

$$C=-\ln\alpha$$

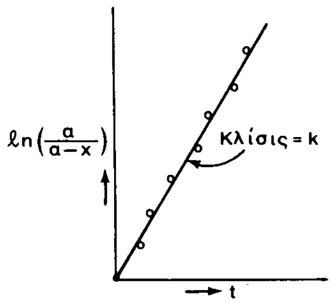
Ἑπομένως:

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

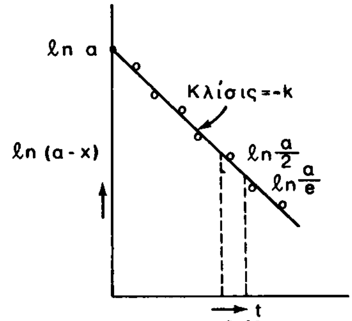
καί $$(\alpha-x)=\alpha e^{-kt} \quad , \text{ εἴτε } \quad x=\alpha(1-e^{-kt}) \qquad (2.18)$$

Ὑπάρχουν διάφοροι τρόποι νά ἐξακριβώσωμεν ἐάν αἱ ἐξισώσεις αὗται συμφωνοῦν μέ τά πειραματικά δεδομένα.

α) Ἡ γραφική μέθοδος παρέχεται εἰς τό σχῆμα (2.1α), καί τό σχῆμα (2.1β).



Σχ. 2.1α



Σχ. 2.1β

Εἰς διάγραμμα $\ln[\alpha/(\alpha-x)]=f(t)$, τά πειραματικά σημεῖα, βάσει τῆς ἐξισώσεως $\ln\frac{\alpha}{\alpha-x} = kt$, πρέπει νά κεῖνται ἐπ' εὐθείας διερχομένης διά τῆς ἀρχῆς τῶν ἀξόνων καί μέ κλίσιν ἴσην πρός τήν σταθεράν k.

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

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

εὐθεῖαν μέ κλίσιν -k.

β) Ἡ ὑπολογιστική μέθοδος συνίσταται εἰς τήν ἀντικατάστασιν τῶν πειραματικῶν τιμῶν τῶν συγκεντρώσεων εἰς τήν ἐξίσωσιν

$$k=\frac{1}{t}\ln\frac{\alpha}{\alpha-x} \qquad (2.19)$$

διά διαφόρους χρόνους. Ἐάν ἡ εὑρισκομένη ἑκάστοτε τιμή τῆς k εἶναι σταθερά, τότε πράγματι ἡ ἀντίδρασις εἶναι πρώτης τάξεως, ἄλλως πρέπει νά δοκιμασθῇ ἐξίσωσις ἑτέρας τάξεως. Διά τά ὅρια μεταξύ x_1, x_2 ὡς καί t_1, t_2, ἔχομεν τήν σχέσιν:

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

γ) Ἕτερον κριτήριον ἀντιδράσεως πρώτης τάξεως εἶναι ὁ χρόνος ὑποδιπλασιασμοῦ τῆς ἀντιδράσεως, ὁ ὁποῖος ὁρίζεται ὡς ὁ ἀπαιτούμενος χρόνος ἵνα ἡ ποσότης τῆς ἀντιδρώσης οὐσίας ἐλαττωθῇ εἰς τό ἥμισυ τῆς ἀρχικῆς της τιμῆς. Ὁ χρόνος αὐτός εὑρίσκεται ἐκ τῆς ἐξισώσεως (2.18)

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

θέτοντες $\alpha-x=\alpha/2$, διά $t=t_{1/2}$

ὅτε
$$\frac{\alpha}{2}=\alpha e^{-kt_{1/2}}$$

εὑρίσκομεν
$$t_{1/2}=\frac{\ln 2}{k} \tag{2.20}$$

Ἡ σταθερά ταχύτητος, κατά ταῦτα, συνδέεται μέ τόν χρόνον ὑποδιπλασιασμοῦ δι᾽ἁπλῆς σχέσεως. Ὁ $t_{1/2}$, διά τάς ἀντιδράσεις πρώτης τάξεως, εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς ἀρχικῆς συγκεντρώσεως τῆς ἀντιδρώσης οὐσίας. Δηλαδή ὁ $t_{1/2}$ δέν δύναται νά μεταβληθῇ διά μεταβολῆς τῆς ἀρχικῆς συγκεντρώσεως. Ἡ ραδιενεργός διάσπασις τῶν πυρήνων ἀκολουθεῖ πάντοτε ἀντίδρασιν πρώτης τάξεως. Ἡ ταχύτης τῆς ραδιενεργοῦ διασπάσεως δίδεται ὑπό τῆς σχέσεως

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N \tag{2.21}$$

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

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

καί διά τήν ὁριακήν συνθήκην t=0,

$$C = \ln N_0$$

ὅπου N_0 ὁ ἀρχικός ἀριθμός τῶν πυρήνων.

Ἄρα:
$$\ln N =-\lambda t + \ln N_0$$

καί
$$N = N_0 e^{-\lambda t} \tag{2.22}$$

Ἡ σταθερά διασπάσεως, λ, ἐν ἀντιθέσει πρός τήν σταθεράν ταχύτητος τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων, k, δέν ἐξαρτᾶται ἐκ τῶν ἐξωτερικῶν ἐπιδράσεων ὡς π.χ. T κλπ. Ἐν τούτοις ὑπάρχουν ἐλάχισται περιπτώσεις, κατά τάς ὁποίας ἡ λ ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ ἀμέσου περιβάλλοντος τοῦ πυρῆνος, ὡς π.χ. εἰς περιπτώσεις συλλήψεως ἠλεκτρονίου, ἤ ἐσωτερικῆς μετατροπῆς.

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

$$\tau=\frac{1}{N_0}\int_0^\infty t dN=\frac{1}{N_0}\int_0^\infty t\lambda N dt=\frac{1}{N_0}\int_0^\infty \lambda t N_0 e^{-\lambda t}dt=\int_0^\infty \lambda t e^{-\lambda t}dt=-\int_0^\infty t d(e^{-\lambda t}) =$$

$$=-\left[te^{-\lambda t}\right]_0^\infty+\int_0^\infty e^{-\lambda t}dt=-\frac{1}{\lambda}\left[e^{-\lambda t}\right]_0^\infty=\frac{1}{\lambda} \qquad (2.23)$$

Θέτοντες εἰς τήν ἐξίσωσιν ($N=N_0e^{-\lambda t}$), $\tau=\frac{1}{\lambda}$ λαμβάνομεν $N=N_0/e$. Δηλαδή ἡ μέση διάρκεια ζωῆς ἰσοῦται πρός τόν χρόνον ὁ ὁποῖος ἀπαιτεῖται ἵνα ὁ ἀρχικός ἀριθμός, N_0, τῶν πυρήνων ἐλαττωθῇ εἰς τό 1/e αὐτοῦ, ἤτοι εἰς τό 36,7%. Μεταξύ $t_{1/2}$ καί τ ὑπάρχει ἡ σχέσις:

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

Ἐκ τῆς σχέσεως ($N=N_0e^{-\lambda t}$) λαμβάνομεν

$$N=N_0e^{-\lambda t}=N_0e^{-\ln 2\, t/t_{1/2}}=N_0\left(\frac{1}{2}\right)^{t/t_{1/2}}$$

Ἄρα διά $t=t_{1/2}$, $N=N_0/2$

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

Δηλαδή μετά χρόνον ἴσον πρός $10t_{1/2}$ ὁ ἀριθμός τῶν πυρήνων ἐλαττοῦται εἰς τό 1/1000 αὐτοῦ.

Εἰς τάς χημικάς ἀντιδράσεις πρώτης τάξεως ἔχομεν $c=c_0\ e^{-kt}$ καί μετά χρόνον $10t_{1/2}$ ἡ συγκέντρωσις ἐλαττοῦται εἰς τό 1/1000 τῆς ἀρχικῆς τιμῆς τῆς συγκεντρώσεως c, ὁ δέ λόγος $\frac{1}{\lambda}=\frac{1}{k}=\tau$ καλεῖται χρόνος ἀποκαταστάσεως.

δ) Μέθοδος Guggenheim

Διά τήν περίπτωσιν κατά τήν ὁποίαν ἡ ἀρχική τιμή τῆς συγκεντρώσεως ἤ ἡ τελική τοιαύτη, δέν εἶναι γνωσταί, ὁ Guggenheim περιγράφει μέθοδον εὑρέσεως τῆς σταθερᾶς ταχύτητος ἀντιδράσεως πρώτης τάξεως διά προσδιορισμοῦ τῆς ποσότητος ἡ ὁποία ἀντέδρασε, ἐκ μετρήσεων φυσικῆς τινος ἰδιότητος τοῦ συστήματος, εἰς ἴσα ἑκάστοτε χρονικά διαστήματα Δ.

Εἰς τήν περίπτωσιν αὐτήν ἔχομεν:

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

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

ὅπου λ_t καί $\lambda_{t+\Delta}$ αἱ τιμαί τῆς φυσικῆς ἰδιότητος εἰς χρόνους t καί t+Δ. Παρόμοιαι ἐξισώσεις ἰσχύουν διά t_1 καί $t_1+\Delta$ κ.ο.κ.

Ἐκ τῶν ἐξισώσεων τούτων ἔχομεν:

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

εἴτε

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

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

Δηλαδή λαμβάνεται μία σειρά μετρήσεων r μιᾶς φυσικῆς ἰδιότητος (π.χ. ὄγκος κλπ.) εἰς κανονικά χρονικά διαστήματα, ἤτοι $r_1, r_2, r_3 \ldots r_n$, εἰς χρόνους $t_1, t_2, t_3 \ldots t_n$. Κατόπιν λαμβάνεται μία δευτέρα σειρά μετρήσεων r′ εἰς ἴσον χρονικόν διάστημα Δ μετά τόν ἀντίστοιχον χρόνον ἀναγνώσεως τῆς τιμῆς r, ἤτοι $r_1', r_2', r_3' \ldots r_n'$ εἰς χρόνους $t_1+\Delta$, $t_2+\Delta$, $t_3+\Delta \ldots t_n+\Delta$.

Διά τάς δύο σειράς μετρήσεων δύναται νά χρησιμοποιηθῇ ἡ ἐξίσωσις

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

εἰς τήν ὁποίαν ἡ c εἶναι ἀνάλογος εἴτε τῆς $(r_\infty-r_n)$ εἴτε τῆς $(r_\infty-r_n')$, B ἡ σταθερά ὁλοκληρώσεως καί r_∞ ἡ κοινή τιμή εἰς $t=\infty$.

Ἐκ ταύτης, δι' ἀντικαταστάσεως, λαμβάνομεν:

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

καί

$$\ln(r_\infty - r'_n) = -k(t_n+\Delta)+D$$

δπου ή σταθερά D περιλαμβάνει τήν σταθεράν δλοκληρώσεως B καί τήν σταθεράν άναλογίας.
'Εκ τῶν έξισώσεων τούτων λαμβάνομεν

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

εἴτε $$2{,}3\log(r'_n - r_n) = -kt_n + 2{,}3\log \frac{1-e^{-k\Delta}}{e^{-D}} \qquad (2.28)$$

'Ο τελευταῖος δρος τῆς έξισώσεως αύτῆς εἶναι σταθερός καί ὡς έκ τούτου ή τιμή τῆς σταθερᾶς ταχύτητος k προσδιορίζεται γραφικῶς έκ τῆς κλίσεως τῆς καμπύλης $\log(r'_n - r_n)=f(t)$.
Εἰς τάς μετρήσεις τῆς ἰδίας άντιδράσεως, διά διαφόρους άρχικάς συγκεντρώσεις, τό ἴσον χρονικόν διάστημα Δ δύναται νά εἶναι διπλάσιον τοῦ πρώτου. 'Επί παραδείγματι διά συγκέντρωσιν N/2, Δ=5 min, καί διά συγκέντρωσιν N/5, Δ=10 min κλπ. Διά καλήν άκρίβειαν τό διάστημα Δ πρέπει νά εἶναι δύο ἤ τρεῖς φοράς μεγαλύτερον τοῦ $t_{1/2}$ τῆς άντιδράσεως. 'Επέκτασις τῆς μεθόδου ταύτης καί δι'άντιδράσεις άνωτέρας τάξεως, διετυπώθη ύπό τῶν Roseveare καί Sturtevant.

2.3.2 'Αντιδράσεις μηδενικῆς τάξεως

Εἰς τοιαύτας άντιδράσεις ή ταχύτης δέν έπηρεάζεται άπό μεταβλητάς τῶν συγκεντρώσεων καί ή κινητική έξίσωσις αύτῶν εἶναι:

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

δπου x ή συγκέντρωσις τοῦ προϊόντος καί c_A ή συγκέντρωσις τοῦ άντιδρῶντος συστατικοῦ A. Δι'δλοκληρώσεως λαμβάνομεν:

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

Διά t=0, x=0 καί ἄρα C=0. 'Επομένως:

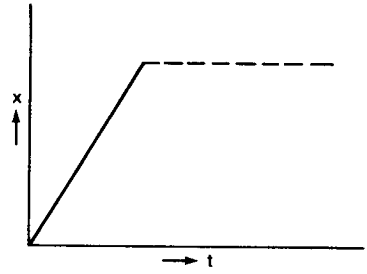
$$x = kt, \quad \text{εἴτε} \quad [c_A]_0 - c_A = kt \qquad (2.31)$$

Διά τόν ύπολογισμόν τοῦ χρόνου ύποδιπλασιασμοῦ, $t_{1/2}$ θέτομεν

$x=\frac{[c_A]_0}{2}$ ἤ $c_A=[c_A]_0/2$ ὅτε λαμβάνομεν

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

Δηλαδή εἰς τάς ἀντιδράσεις μηδενικῆς τάξεως ὁ χρόνος ὑποδιπλασιασμοῦ εἶναι ἀνάλογος τῆς ἀρχικῆς συγκεντρώσεως. Αὔξησις τῆς ἀρχικῆς συγκεντρώσεως αὐξάνει τόν χρόνον τῆς καταναλώσεως. Θέτοντες x=f(t) λαμβάνομεν τήν καμπύλην τοῦ σχήματος (2.2). Δέν εἶναι γνωσταί ἀντιδράσεις μηδενικῆς τάξεως εἰς ἀέριον φάσιν, ἀλλά εἶναι γνωσταί εἰς ἑτερογενῆ συστήματα καί διαλύματα.



Σχ. 2.2

2.3.3 Ἀντιδράσεις δευτέρας τάξεως

Ἡ ἁπλουστέρα περίπτωσις ἀντιδράσεως δευτέρας τάξεως εἶναι ἐκείνη κατά τήν ὁποίαν ἔχομεν ἕν ἀντιδρῶν συστατικόν A, καί ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως εἶναι ἀνάλογος τοῦ τετραγώνου τῆς συγκεντρώσεως τοῦ συστατικοῦ αὐτοῦ. Παρομοία περίπτωσις εἶναι ἡ ἀντίδρασις μεταξύ δύο διαφόρων συστατικῶν, ὑπό τήν προϋπόθεσιν ὅτι αἱ ἀρχικαί των συγκεντρώσεις εἶναι αἱ αὐταί. Ἑτέρα περίπτωσις εἶναι ἐκείνη κατά τήν ὁποίαν ἡ ταχύτης ἀντιδράσεως εἶναι ἀνάλογος τοῦ γινομένου δύο διαφόρων συγκεντρώσεων [A][B].

Κατά ταῦτα διά τάς ἀντιδράσεις

$$2A \longrightarrow \text{προϊόντα}$$

$$\text{ἤ } A+B \longrightarrow \text{προϊόντα}$$

ἐφ᾽ὅσον ἔχομεν ἴσας ἀρχικάς συγκεντρώσεις τῶν A καί B, ἡ κινητική ἐξίσωσις εἶναι:

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

ὅπου $c=\alpha-x$ ἡ συγκέντρωσις εἰς χρόνον t, x ἡ ἐλάττωσις τῆς συγκεντρώσεως τῶν A καί B εἰς χρόνον t καί α ἡ ἀρχική συγκέντρωσις.

Ἄρα

$$\frac{dx}{(\alpha-x)^2} = kdt \qquad (2.34)$$

Δι᾿ὁλοκληρώσεως λαμβάνομεν:

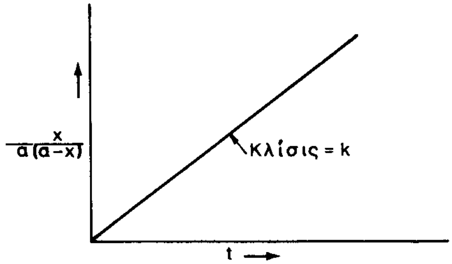
$$\frac{1}{\alpha-x} = kt+C \qquad (2.35)$$

Διά $t=0$, $x=0$ καί $C=1/\alpha$.

Ἄρα $$\frac{1}{\alpha-x} - \frac{1}{\alpha} = kt, \quad \text{εἴτε} \quad \frac{1}{\alpha-x} - \frac{1}{\alpha-x_0} = k(t-t_0) \qquad (2.36)$$

εἴτε $$\frac{x}{\alpha(\alpha-x)} = kt. \quad \text{Ἐκ ταύτης ἔχομεν} \quad \frac{x}{\alpha} = 1 - \frac{1}{1+kt\alpha} \qquad (2.37)$$

Ἄρα διά $t=\infty$, $x/\alpha=1$, ἤτοι ἡ ἀντίδρασις ὁδεύει ποσοτικῶς πρός τήν πλευράν τῶν προϊόντων. Ἐφαρμόζοντες τήν γραφικήν μέθοδον, διά τήν σύγκρισιν τῶν τιμῶν συγκεντρώσεως καί χρόνου, δυνάμεθα νά προσδιορίσωμεν τήν σταθεράν ταχύτητος. Οὕτω διάγραμμα $\frac{x}{\alpha(\alpha-x)} = f(t)$ πρέπει νά δίδῃ εὐθεῖαν διερχομένην διά τῆς ἀρχῆς τῶν ἀξόνων καί μέ κλίσιν k, σχῆμα (2.3).



Σχ. 2.3

Ἡ ὑπολογιστική μέθοδος περιλαμβάνει τόν ὑπολογισμόν τῆς τιμῆς

$$\frac{x}{\alpha(\alpha-x)}\,\frac{1}{t}$$

εἰς διαφόρους χρόνους. Ἐάν ἡ ἀντίδρασις εἶναι δευτέρας τάξεως ἡ τιμή δέν εἶναι διάφορος διά τούς διαφόρους χρόνους. Θέτοντες $\alpha-x=\alpha/2$ λαμβάνομεν:

$$\frac{\alpha/2}{\alpha\left(\alpha-\frac{\alpha}{2}\right)} = kt_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{\alpha k} \qquad (2.38)$$

Παρατηροῦμεν ὅτι ὁ χρόνος ὑποδιπλασιασμοῦ, $t_{1/2}$, εἶναι ἀντιστρόφως ἀνάλογος τῆς συγκεντρώσεως α. Τό ἀποτέλεσμα τοῦτο εἶναι χαρακτηριστικόν τῶν ἀντιδράσεων δευτέρας τάξεως.

'Εάν έχωμεν άντίδρασιν δευτέρας τάξεως κατά τήν όποίαν ή άρχική συγκέντρωσις τοῦ A εἶναι διάφορος τῆς ἀρχικῆς συγκεν - τρώσεως τοῦ B, τότε ή ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως εἶναι:

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

'Εκ ταύτης έχομεν:

$$\frac{dx}{(\alpha-x)(b-x)} = kdt \qquad (2.40)$$

Χρησιμοποιοῦντες τήν μέθοδον τῶν μερικῶν κλασμάτων θέτομεν

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

καί ἄρα:

$$1 = A(b-x) + B(\alpha-x) \qquad (2.42)$$

'Εξισοῦντες τούς συντελεστάς τοῦ x εἰς ἀμφότερα τά μέλη τῆς ἐξισώσεως αὐτῆς λαμβάνομεν:

$$0 = -A-B$$

$$\text{ἤ} \quad A = -B \qquad (2.43)$$

'Εξισοῦντες τούς ἀνεξαρτήτους τοῦ x ὅρους εἰς ἀμφότερα τά μέλη τῆς ἐξισώσεως αὐτῆς λαμβάνομεν:

$$1 = Ab + B\alpha \qquad (2.44)$$

"Αρα:

$$A = -\frac{1}{\alpha-b} \quad \text{καί} \quad B = \frac{1}{\alpha-b} \qquad (2.45)$$

'Επομένως: $\int \frac{dx}{(\alpha-x)(b-x)} = \frac{1}{\alpha-b}\left[\int -\frac{dx}{\alpha-x} + \int \frac{dx}{b-x}\right]$

$$= \frac{1}{\alpha-b}\left[\ln(\alpha-x) - \ln(b-x)\right] \qquad (2.46)$$

καί

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

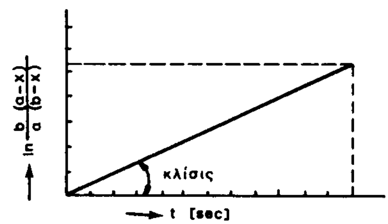
"Οταν t=0, x=0 καί ἄρα $C = \frac{1}{\alpha-b}\ln\left(\frac{\alpha}{b}\right)$ (2.48)

Καταλήγομεν οὕτως εἰς τήν τελικήν μορφήν

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

῾Η ἀνάλυσις τῶν πειραματικῶν δεδομένων, βάσει τῆς ἐξισώσεως αὐτῆς, δύναται νά γίνῃ κατ᾽ἀνάλογον τρόπον, γραφικῶς ἤ ὑπολογιστικῶς. Θέτοντες εἰς διάγραμμα $\ln[b(\alpha-x)/\alpha(b-x)]=f(t)$ λαμβάνομεν εὐθεῖαν μέ κλίσιν ἴσην πρός $(\alpha-b)k$ (σχῆμα 2.4).

῾Η ἔννοια τοῦ χρόνου ὑποδιπλασιασμοῦ, εἰς τήν περίπτωσιν αὐτήν, δέν εἶναι χρήσιμος, ἐφ᾽ ὅσον ἔχομεν διαφόρους ἀρχικάς συγκεντρώσεις.



Σχ. 2.4

᾽Εκ τῆς ἐξισώσεως (2.49) προκύπτει:

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

Παρατηροῦμεν ὅτι διά $t=\infty$, $x/\alpha=1$ ἤ $x/b=1$, ἐάν $\alpha<b$ ἤ $b<\alpha$ ἀντιστοίχως.

᾽Εάν $b=\alpha$ τότε $k=\frac{0}{0}$, ἤτοι ἀπροσδιόριστον. ῾Η εὕρεσις τῆς τιμῆς k, εἰς τήν περίπτωσιν αὐτήν, δύναται νά ἐπιτευχθῇ ὡς ὁριακή περίπτωσις, $\lim b \rightarrow \alpha$, διά παραγωγίσεως ὡς πρός b, κεχωρισμένως διά τόν ἀριθμητήν καί παρονομαστήν, ὅτε λαμβάνομεν:

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

ἡ ὁποία εἶναι ἡ ἰδία μετά τῆς ἐξισώσεως (2.36).

῾Επομένως εἰς τήν περίπτωσιν κατά τήν ὁποίαν $\alpha=b$ ἐκκινοῦμεν ἐκ τῆς διαφορικῆς ἐξισώσεως (2.33). Πολλάς φοράς εἰς ἀντιδράσεις δευτέρας τάξεως δύνανται νά καταναλίσκωνται περισσότερα τοῦ ἑνός μορίου δι᾽ ἕν μόριον A, ὡς εἰς τό σχῆμα:

$$A+rB \longrightarrow \text{προϊόντα} \qquad (2.52)$$

᾽Εφ᾽ὅσον τό συστατικόν B ἀντιδρᾶ r φοράς ταχύτερον τοῦ A, ἔχομεν:

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

Διά διαχωρισμοῦ τῶν μεταβλητῶν λαμβάνομεν:

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

Δι᾽ὁλοκληρώσεως προκύπτει ὅτι:

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

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

Συνεπῶς:

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

2.3.4. Ἀντιδράσεις τρίτης τάξεως

Εἰς τήν περίπτωσιν ἴσων ἀρχικῶν συγκεντρώσεων θά ἔχωμεν

$$3A \longrightarrow \text{προϊόντα}$$

καί

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

Ἐκ ταύτης λαμβάνομεν:

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

ὅπου C ἡ σταθερά ὁλοκληρώσεως.

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

Συνεπῶς:

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

καί

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

Εἰς τήν περίπτωσιν κατά τήν ὁποίαν ἔχομεν

$$A+B+C \longrightarrow \text{προϊόντα} \quad (2.61)$$

ἡ διαφορική ἐξίσωσις τῆς ταχύτητος εἶναι:

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

'Η ἐξίσωσις αὐτή δύναται νά ὁλοκληρωθῇ καθ'ὅμοιον τρόπον,διά χωρισμοῦ τῶν μεταβλητῶν καί μετατροπῆς τοῦ

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

εἰς ἄθροισμα μερικῶν κλασμάτων, ὅτε θά ἔχωμεν:

$$\frac{1}{(\alpha-x)(b-x)(c-x)}=\frac{A}{\alpha-x}+\frac{B}{b-x}+\frac{C}{c-x}=$$

$$=\frac{A(b-x)(c-x)+B(\alpha-x)(c-x)+C(\alpha-x)(b-x)}{(\alpha-x)(b-x)(c-x)} \qquad (2.63)$$

'Εξισοῦντες τούς συντελεστάς τῶν αὐτῶν δυνάμεων τοῦ x, εἰς ἀμφοτέρας τάς πλευράς τῆς ἐξισώσεως,εὑρίσκομεν:

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

ὅτε

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

Διά t=0 ἔχομεν x=0 καί

$$C=-\frac{\ln\alpha}{(\alpha-b)(\alpha-c)}-\frac{\ln b}{(b-\alpha)(b-c)}-\frac{\ln c}{(c-\alpha)(c-b)} \qquad (2.66)$$

Ἄρα:

$$kt=\frac{1}{(\alpha-b)(\alpha-c)}\ln\frac{\alpha}{\alpha-x}+\frac{1}{(b-\alpha)(b-c)}\ln\frac{b}{b-x}+$$

$$+\frac{1}{(c-\alpha)(c-b)}\ln\frac{c}{c-x} \qquad (2.67)$$

εἴτε

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

Εἰς τήν ἀέριον φάσιν ἀντιδράσεις τρίτης τάξεως εἶναι ἀρκετά σπάνιαι, ἀλλά ὄχι τόσον ἀσυνήθεις ἐν διαλύματι. Αἱ περισσό - τεραι ἐξ αὐτῶν ἀνήκουν εἰς τήν κατηγορίαν ἴσων ἀρχικῶν συγκεντρώσεων ἤ εἶναι τῆς μορφῆς

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

εἴτε
$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A c_B^2 \qquad (2.70)$$

2.3.5. Ἀντιδράσεις n τάξεως

Δι᾽ἀντιδράσεις n τάξεως, μέ ἴσας ἀρχικάς συγκεντρώσεις, ἡ κινητική ἐξίσωσις εἶναι:

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

εἴτε
$$\frac{dx}{(\alpha-x)^n} = kdt \qquad (2.72)$$

Δι᾽ὁλοκληρώσεως λαμβάνομεν:

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

Διά t=0, x=0, ὅτε

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

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

Ἡ ἐξίσωσις αὐτή ἰσχύει δι᾽οἱανδήποτε τιμήν τοῦ n, ἐκτός τῆς τιμῆς n=1.
Ἐκ τῆς ἐξισώσεως αὐτῆς λαμβάνομεν τόν χρόνον ὑποδιπλασιασμοῦ $t_{1/2}$, θέτοντες $x=\alpha/2$. Ἤτοι:

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

Παρατηροῦμεν ὅτι τό $t_{1/2}$ εἶναι α) ἀντιστρόφως ἀνάλογον τῆς σταθερᾶς **k** καί 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᾽ὅλας τάς τιμάς τοῦ n, ἰσχύει:

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

ὅπου $f(n,k)$ εἶναι συνάρτησις τῶν n καί k καί, ἑπομένως, σταθερά διά δεδομένην ἀντίδρασιν εἰς σταθεράν θερμοκρασίαν.
Ἐκ ταύτης λαμβάνομεν:

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

Κατά συνέπειαν ἡ γραφική παράστασις $\ln t_{1/2} = f(\ln \alpha)$ δίδει εὐθεῖαν γραμμήν μέ κλίσιν $1-n$.
Δι᾽ἐφαρμογῆς τῆς ἐξισώσεως (2.78) διά δύο ζεύγη τιμῶν $t_{1/2}$, α π.χ. $t_{1/2}$ καί α καί $t'_{1/2}$ καί α' καί ἀφαιρέσεως τῆς μιᾶς ἐξισώσεως ἐκ τῆς ἑτέρας, ὁ ὅρος $\ln f$ ἀπαλείφεται.
Λύοντες ὡς πρός n λαμβάνομεν:

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

ἐκ τῆς ὁποίας ἡ τάξις τῆς ἀντιδράσεως δύναται νά ὑπολογισθῇ ἐκ τῶν τιμῶν δύο πειραμάτων μέ δύο διαφόρους ἀρχικάς συγκεντρώσεις.
Ἀλλά ἡ ἐξίσωσις (2.79) δύναται νά ἐφαρμοσθῇ καί διά τόν χρόνον t_y, ὁ ὁποῖος ἀπαιτεῖται ἵνα τό ἀντιδρᾶσαν ποσοστόν γίνῃ ἴσον πρός y, ὅτε ἡ συγκέντρωσις ἀπό τήν ἀρχικήν τιμήν α ἐλαττοῦται εἰς $\alpha(1-y)$, ἤτοι διά τόν χρόνον ἐπιτελέσεως ὡρισμένου ποσοστοῦ τῆς ἀντιδράσεως ὡς π.χ. $y = \frac{1}{4}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4}$ κλπ.
Εἰς τήν περίπτωσιν αὐτήν θά ἔχωμεν:

$$n = 1 + \frac{\log t'_y - \log t_y}{\log \alpha - \log \alpha'} \qquad (2.80)$$

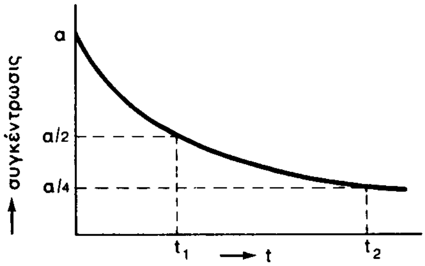
Ἐπί παραδείγματι, ἔστω ὅτι διά τήν ἐπιτέλεσιν τοῦ 25% $\left(y = \frac{1}{4}\right)$ μιᾶς ἀντιδράσεως ἔχομεν: $\alpha = 0{,}075 \frac{\text{mole}}{\text{lit}}$, $y = \frac{1}{4}$, $t_y = 10\text{sec}$, $\alpha' = 0{,}025 \frac{\text{mole}}{\text{lit}}$, $t'_y = 30$ sec. Ἄρα:

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

Ἀλλά καί δύο ἤ περισσότερα χρονικά διαστήματα, εἰς ἕν μόνον πείραμα, δύνανται νά χρησιμοποιηθοῦν καθ᾽ὅμοιον τρόπον, ὑπό τήν προϋπόθεσιν ὅτι ἡ προκύπτουσα συγκέντρωσις εἰς τό τέλος δεδομένου χρονικοῦ διαστήματος θά θεωρηθῇ ὡς ἡ ἀρχική τιμή διά τό νέον χρονικόν διάστημα. Τό σχῆμα (2.5) ἀποδίδει ἕν τοιοῦτον πείραμα, δι'ἀντιδράσεις δευτέρας τάξεως καί $t_2=3t_1$.

Προφανῶς ἐάν t_1 ἀντιστοιχῇ εἰς τήν συγκέντρωσιν $\alpha(1-y)$ τότε ὁ χρόνος t_2 ἀντιστοιχεῖ εἰς συγκέντρωσιν $\alpha(1-y)^2$. Ὁμοίως $t'_y=t_2-t_1$ καί $t_y=t_1$

ἄρα: $\dfrac{t'_y}{t_y}=\dfrac{t_2-t_1}{t_1}=\dfrac{t_2}{t_1}-1$



Σχ. 2.5

καί ἄρα ἡ ἐξίσωσις (2.80) γράφεται:

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

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

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

Διά μεγαλυτέραν ἀκρίβειαν, τό y δέν πρέπει νά εἶναι πολύ μικρόν, ἀλλά, γενικῶς, νά εἶναι μικρότερον τοῦ $\frac{1}{2}$. Ἐπί παραδείγματι διά $y=0,2$ οἱ χρόνοι t_1 καί t_2 θά εἶναι οἱ χρόνοι οἱ ὁποῖοι ἀπαιτοῦνται ἵνα ἡ συγκέντρωσις ἐλαττωθῇ εἰς τά 0,80 καί 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

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

2.4. Διαφορική μέθοδος

Εἴδομεν ὅτι ἡ ταχύτης δεδομένης ἀντιδράσεως σχετίζεται μέ τήν συγκέντρωσιν τοῦ ἀντιδρῶντος συστατικοῦ διά τῆς ἐξισώσεως

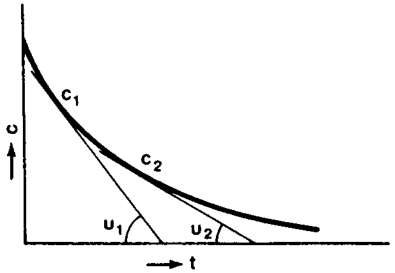
$$-\frac{dc}{dt}=\upsilon=kc^n \qquad (2.82)$$

Λογαριθμίζοντες λαμβάνομεν:

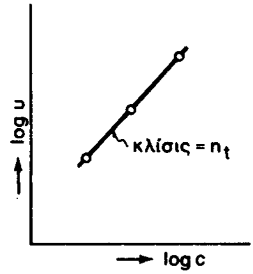
$$\ln\upsilon = \ln k+n\ln c \qquad (2.83)$$

Ἡ μέθοδος δύναται νά χρησιμοποιηθῇ κατά δύο τρόπους:

α) Εἰς ἕν ὡρισμένον πείραμα ἡ ταχύτης εὑρίσκεται ἐκ τῆς κλίσεως τῆς καμπύλης c=f(t) διά διαφόρους χρόνους t. Ἐάν ἤδη θέσωμεν τόν λογάριθμον τῆς ταχύτητος, logυ, ἔναντι τοῦ λογαρίθμου τῆς ἀντιστοίχου συγκεντρώσεως, λαμβάνομεν, βάσει τῆς ἐξισώσεως (2.83), εὐθεῖαν μέ κλίσιν τήν τάξιν τῆς ἀντιδράσεως, Σχῆμα (2.6α, 2.6β).



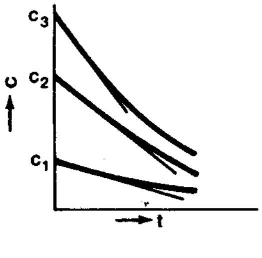
Σχ. 2.6α



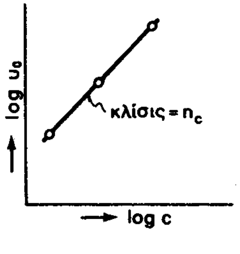
Σχ. 2.6β

Κατά τόν Letort, ἡ τάξις αὐτή ἀναφέρεται ὡς τάξις συναρτήσει τοῦ χρόνου, n_t΄ (χρονική τάξις).

β) Ἐάν ἤδη θεωρήσωμεν μόνον τήν ἀρχικήν ταχύτητα $\left(-\frac{dc}{dt}\right)_o$, δηλαδή τήν κλίσιν τῆς καμπύλης c=f(t) εἰς τήν ἀρχήν τῆς ἀντιδράσεως, δυνάμεθα νά λάβωμεν, διά διαφόρους ἀρχικάς συγκεντρώσεις, διαφόρους ἀρχικάς ταχύτητας. Τοῦτο καταφαίνεται εἰς τό σχῆμα (2.7α, 2.7β).



Σχ. 2.7α



Σχ. 2.7β

῾Ο λογάριθμος τῶν ἀρχικῶν ταχυτήτων ἔναντι τοῦ λογαρίθμου τῶν ἀρχικῶν συγκεντρώσεων, εἰς διάφορα πειράματα, δίδει βάσει τῆς ἐξισώσεως (2.83), εὐθεῖαν μέ κλίσιν τήν τάξιν n_c. ᾿Επειδή εἰς τήν ἀρχήν τῆς ἀντιδράσεως δέν ἔχει σχηματισθῆ ὑπολογίσιμος ποσότης προϊόντων ἤ ἐνδιαμέσων, ὁ ὑπολογισμός τῆς ἀρχικῆς ταχύτητος ὁδηγεῖ εἰς τάξιν ἡ ὁποία χαρακτηρίζεται ὡς ἀληθής τάξις, n_c, ἤ τάξις συναρτήσει τῆς συγκεντρώσεως.

Διά δεδομένην ἀντίδρασιν αἱ δύο αὐταί τάξεις δέν εἶναι πάντοτε ἴσαι. ᾿Επί παραδείγματι κατά τήν θερμικήν διάσπασιν τῆς ἀκεταλδεΰδης ὁ Letort εὗρεν ὅτι ἡ τάξις n_c, ὡς πρός τήν συγκέντρωσιν, εἶναι 3/2. ῾Η τάξις n_t (χρονική τάξις), εἶναι 2. ῾Η μεγαλυτέρα τάξις ὡς πρός τόν χρόνον ὑποδηλοῖ μεγαλυτέραν πτῶσιν τῆς ταχύτητος ἀντιδράσεως, λόγῳ τῆς παρουσίας ἐνδιαμέσου τινός εἰς τήν ἀντίδρασιν μέ ἰδιότητας παρεμποδιστοῦ. ᾿Αντιθέτως ἐάν ἡ τάξις n_t εἶναι μικροτέρα τῆς τάξεως n_c, τοῦτο σημαίνει μικροτέραν πτῶσιν τῆς ταχύτητος ἀντιδράσεως λόγῳ ἐνεργοποιήσεως προϊόντος τινός τῆς ἀντιδράσεως, μέ ἀποτέλεσμα τήν ἐμφάνισιν αὐτοκαταλύσεως. ῾Ο χρόνος ὑποδιπλασιασμοῦ σχετίζεται μέ τήν τάξιν n_t. Γενικῶς, ἐάν αἱ δύο τάξεις δέν διαφέρουν, δέν ὑπάρχει καμμία δυσκολία. ᾿Εάν αἱ δύο τάξεις διαφέρουν, τότε τό ἀποτέλεσμα ἐκ τῆς μεθόδου ὑποδιπλασιασμοῦ θά δίδῃ μή καθοριζομένην σαφῶς τάξιν.

2.5. Σύγκρισις τῶν δύο μεθόδων

῾Η μέθοδος τῆς ὁλοκληρώσεως χρησιμοποιεῖται εὐρέως εἰς τήν ἑρμηνείαν τῶν πειραματικῶν ἀποτελεσμάτων. ῾Η συνήθης διαδικασία διά τόν καθορισμόν τῆς τάξεως μιᾶς ἀντιδράσεως εἶναι νά συγκρίνωμεν τά πειραματικά ἀποτελέσματα μέ τάς ὁλοκληρωμένας ἐξισώσεις διαφόρων τάξεων. Μολονότι ἡ μέθοδος αὐτή εἶναι ἱκανοποιητική εἰς ἰδανικάς περιπτώσεις, δυστυχῶς δέν εἶναι πάντοτε ἀξιόπιστος. ῾Η μέθοδος τῆς ὁλοκληρώσεως ἐφαρμόζεται εἰς ἕν ὡρισμένον πείραμα καί σχετίζεται μέ τήν τάξιν n_t καί ὄχι τήν τάξιν n_c. ᾿Εάν ἡ διεργασία ἐπαναληφθῇ καί εἰς ἑτέρας ἀρχικάς συγκεντρώσεις καί εὕρωμεν διάφορον σταθεράν ταχύτητος, τοῦτο ὑποδηλοῖ ὅτι ἡ τάξις n_c εἶναι διάφορος τῆς τάξεως n_t. Ἡ διαφορική μέθοδος εἶναι θεωρητικῶς προτιμοτέρα, ἀλλά ἡ κυριωτέρα δυσκολία εἶναι ὁ ἀκριβής προσδιορισμός τῆς κλίσεως τῆς καμπύλης. Ἐάν παρακάμψωμεν τήν δυσκολίαν αὐτήν διά τινος μεθόδου, τότε ἡ διαφορική μέθοδος εἶναι ἡ καλυτέρα. Ἐάν ἡ ἀντίδρασις εἶναι πολύπλοκος καί δέν ἰσχύῃ ἡ ἐξίσωσις ($υ=kc_A^a c_B^b$...) ,τότε ἡ μέθοδος τῆς ὁλοκληρώσεως δίδει ἐσφαλμένα ἀποτελέσματα. Ἐπί παραδείγματι μία ἀντίδρασις πρώτης τάξεως κατά τήν ὁποίαν τά προϊόντα ἔχουν παρεμποδιστικήν δρᾶσιν δύναται νά ἐμφανισθῇ ὡς ἀντίδρασις δευτέρας τάξεως ἐάν χρησιμοποιηθῇ ἡ μέθοδος τῆς ὁλοκληρώσεως.Εἰς τάς περιπτώσεις αὐτάς προτιμοτέρα εἶναι ἡ διαφορική μέθοδος.Γενικῶς, ἐφ'ὅσον ἡ ταχύτης ἀντιδράσεως εἶναι ἀνάλογος τῶν διαφόρων δυνάμεων τῶν συγκεντρώσεων τῶν ἀντιδρώντων, ἤτοι

$$\text{ταχύτης} = kc_A^{a'} c_B^b c_C^c \ldots \qquad (2.84)$$

ὁ προσδιορισμός τῆς τάξεως τῆς ἀντιδράσεως, ὡς πρός ἕκαστον συστατικόν,γίνεται διά τῆς καλουμένης μεθόδου τῆς ἀπομονώσεως. Δηλαδή, ἐάν τά B καί C εὑρίσκονται εἰς μεγάλην περίσσειαν ἔναντι τοῦ A, ἡ συγκέντρωσις τῶν B καί C παραμένει πρακτικῶς σταθερά καί εἰς τήν περίπτωσιν αὐτήν ἡ ταχύτης εἶναι ἀνάλογος μόνον τῆς c_A^a. Διά μεταβολῆς τῆς ἀρχικῆς συγκεντρώσεως τοῦ A εὑρίσκομεν τήν τάξιν a. Ἡ διαδικασία αὐτή ἐπαναλαμβάνεται, θέτοντες ἐν περισσείᾳ τά A καί C, διά τόν προσδιορισμόν τῆς τάξεως b κ.ο.κ.

Ἡ τάξις τῆς ἀντιδράσεως ὡς πρός τόν διαλύτην δέν δύναται νά προσδιορισθῇ, καθ'ὅσον ἡ συγκέντρωσις τοῦ διαλύτου, λόγῳ τῆς μεγάλης περισσείας τούτου, πρακτικῶς δέν μεταβάλλεται.

Εἰς τήν περίπτωσιν περισσοτέρων τοῦ ἑνός ἀντιδρώντων συστατικῶν, χρησιμοποιεῖται ἡ μέθοδος τοῦ προσδιορισμοῦ τῆς ἀρχικῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως κατά τήν ὁποίαν αἱ συγκεντρώσεις τῶν ἀντιδρώντων τίθενται ἴσαι πρός τήν ἀρχικήν των τιμήν ὅτε καί ἡ ἐξίσωσις τῆς ἀρχικῆς ταχύτητος γράφεται:

$$\upsilon_{\alpha\rho\chi} = k(T) \prod_i [A_{0i}]^{n_i} \qquad (2.85)$$

εἴτε

$$\ln\upsilon_{\alpha\rho\chi} = \ln k(T) + n_1 \ln[A_{01}] + n_2 \ln[A_{02}] + \cdots + n_i \ln[A_{0i}] \qquad (2.86)$$

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

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

δίδει εὐθεῖαν μέ κλίσιν τό n_i.

Τό αὐτό ἐπαναλαμβάνεται καί διά τάς ἄλλας συγκεντρώσεις διά τήν εὕρεσιν τῆς ὁλικῆς τάξεως n.

Δηλαδή μεταβάλλοντες ἑκάστοτε τήν συγκέντρωσιν τοῦ ἑνός ἐκ τῶν ἀντιδρώντων συστατικῶν, ἐνῷ διατηροῦμεν τάς ἄλλας ἀρχικάς συγκεντρώσεις σταθεράς, εὑρίσκομεν τήν ἀρχικήν ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως. Τοῦτο καθίσταται σαφές διά τοῦ κατωτέρω παραδείγματος:

Ἡ χημική ἐξίσωσις διά τήν ἀντίδρασιν μεταξύ ὀξαλικῶν ἰόντων καί $HgCl_2$ εἶναι:

$$2HgCl_2 + C_2O_4^{2-} = 2Cl^- + 2CO_2 + Hg_2Cl_2$$

Ἡ ταχύτης ἀντιδράσεως δύναται νά προσδιορισθῇ ἐκ τῆς ποσότητος τοῦ καθιζάνοντος Hg_2Cl_2. Εἰς 100°C αἱ ἀρχικαί ταχύτητες, ἐκφραζόμεναι ὡς συγκέντρωσις τοῦ κατά λεπτόν σχηματιζομένου Hg_2Cl_2, εὑρέθησαν ὡς κάτωθι:

	$HgCl_2$ (M)	$K_2C_2O_4$ (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 τό πείραμα (2) ἡ συγκέντρωσις $C_2O_4^{2-}$ ἐδιπλασιάσθη ἀλλά ἡ ἀρχική ταχύτης ηὐξήθη κατά τόν παράγοντα 4 ἐν σχέσει πρός τό πείραμα (1). Ἄρα ἡ ταχύτης εἶναι ἀνάλογος τῆς συγκεντρώσεως $[C_2O_4^{2-}]^2$. Εἰς τό πείραμα (3) ἡ συγκέντρωσις τοῦ $HgCl_2$ ἠλαττώθη εἰς τό ἥμισυ τῆς ἀρχικῆς της τιμῆς καί ἡ ἀρχική ταχύτης ἠλαττώθη ἐπίσης εἰς ἥμισυ (ἐν σχέσει πρός τό πείραμα 2). Ἄρα ἡ πειραματική κινητική ἐξίσωσις εἶναι:

$$\frac{dx}{dt} = k\,[HgCl_2]\,[C_2O_4^{2-}]^2 \qquad (2.87)$$

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

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_1 = k\,[A_{01}]^{\alpha}\,[B_0]^{\beta}\,[\Gamma_0]^{\gamma}\,,\quad \left(\frac{dx}{dt}\right)_2 = k\,[A_{02}]^{\alpha}\,[B_0]^{\beta}\,[\Gamma_0]^{\gamma} \qquad (2.88)$$

Διαιροῦντες, λαμβάνοντες τούς λογαρίθμους καί λύοντες ὡς πρός τήν τάξιν α εὑρίσκομεν:

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

Καθ'ὅμοιον τρόπον εὑρίσκομεν τά β,γ κλπ. καί ἄρα τό n.

Ἡ ἀρχική ταχύτης δύναται νά προσδιορισθῇ καί διά τῆς χρησιμοποιήσεως μιᾶς ἐμπειρικῆς 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

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

ὅπου x εἶναι ἡ μετρηθεῖσα μεταβολή εἰς τήν συγκέντρωσιν τοῦ ἀντιδρῶντος συστατικοῦ καί t ὁ διανυθείς χρόνος, μετρούμενος ἀπό τῆς ἐνάρξεως τῆς ἀντιδράσεως. Ἐάν ἡ x_i μετρῆται μετά τό πέρας τριῶν ἴσων διαδοχικῶν χρονικῶν διαστημάτων, t_1, ἡ ἀρχική ταχύτης $(dx/dt)_0$ δύναται νά ἐκφρασθῇ 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) $x_3 = 3Bt_1 + 9Ct_1^2 + 27Dt_1^3$

'Εάν λύσωμεν τήν (1) ὡς πρός Dt_1^3 λαμβάνομεν:

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

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

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

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

'Εκ ταύτης προκύπτει:

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

εἴτε

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

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

$$x_3 = 3Bt_1 + 9\left(-\frac{3}{2}Bt_1 + 2x_1 - \frac{x_2}{4}\right) + 27(x_1 - Bt_1 - Ct_1^2)$$

$$= 3Bt_1 - \frac{27}{2}Bt_1 + 27\frac{3}{2}Bt_1 - 27Bt_1 - 9x_1 + \frac{18}{4}x_2$$

$$= 3Bt_1 - 9x_1 + \frac{9}{2}x_2$$

'Επομένως:

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

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

Κατά ταῦτα, ἡ ἀρχική ταχύτης $(dx/dt)_0$ δύναται νά ἐκφρασθῇ συναρτήσει τῶν μετρουμένων τιμῶν x_i εἰς t_1:

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

'Εν πάσῃ περιπτώσει δύναται νά λεχθῇ ὅτι δέν ὑπάρχει ἁπλῆ, ἰδανική μέθοδος προσδιορισμοῦ τῆς τιμῆς τῆς ἀρχικῆς ταχύτητος ἐκ τῶν πειραματικῶν δεδομένων, ἀλλά θά προτιμηθῇ ἐκείνη ἡ ὁποία ἀνταποκρίνεται εἰς τήν ἀπαιτουμένην ἀκρίβειαν τῶν ἀποτελεσμάτων.

2.6. Ἀμφίδρομοι ἀντιδράσεις πρώτης τάξεως

Ἐκ τῆς μελέτης τῆς ἐκτάσεως τῆς ἀντιδράσεως πρώτης τάξεως

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

προκύπτει ὅτι ὁ λόγος x/α τείνει πρός τήν μονάδα διά $t \longrightarrow \infty$, τό ὁποῖον σημαίνει ὅτι αἱ χρησιμοποιηθεῖσαι ἐξισώσεις ἰσχύουν εἰς ἐκεῖνα τά συστήματα εἰς τά ὁποῖα ἡ ἀντίδρασις χωρεῖ, πρακτικῶς, ποσοτικῶς μέχρι τέλους. Μ'ἄλλους λόγους, ἡ θέσις τῆς ἰσορροπίας εἶναι λίαν μετατοπισμένη πρός τήν πλευράν τῶν προϊόντων. Ὑπάρχουν ὅμως πλεῖσται ἀντιδράσεις εἰς τάς ὁποίας, ὅταν ἀποκατασταθῇ ἡ ἰσορροπία, ἔχομεν σημαντικήν ποσότητα ἐκ τῶν ἀντιδρώντων συστατικῶν. Θεωρήσωμεν τήν περίπτωσιν κατά τήν ὁποίαν ἡ ταχύτης τῆς ἀντιστρόφου ἀντιδράσεως δέν εἶναι ἀμελητέα, καί ἰδιαιτέρως τήν περίπτωσιν κατά τήν ὁποίαν αἱ δύο ἀντιδράσεις εἶναι πρώτης τάξεως, ἤτοι:

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B \tag{2.91}$$

Ἀνά πᾶσαν στιγμήν ἔχομεν: $[B]=[A_0]-[A]$ (2.92)

Ἡ κινητική ἐξίσωσις εἶναι:

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

Εἰς τήν ἰσορροπίαν:

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

εἴτε

$$\frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}}=\frac{[A_0]-[A]_{eq}}{[A]_{eq}}=\frac{k_1}{k_{-1}}=K \tag{2.95}$$

καί

$$[A]_{eq}\,k_1=k_{-1}[A_0]-k_{-1}[A]_{eq} \tag{2.96}$$

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

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

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

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

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

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (2.96) ἔχομεν:

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

καί

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

Ἀντικαθιστῶντες εἰς τήν ἐξίσωσιν (2.99) εὑρίσκομεν:

$$-\frac{d[A]}{dt}=k_{-1}[A]\frac{[[A_0]-[A]_{eq}]}{[A]_{eq}}-k_{-1}[[A_0]-[A]]$$

$$=\frac{k_{-1}[[A][A_0]-[A][A]_{eq}-[A_0][A]_{eq}+[A][A]_{eq}]}{[A]_{eq}}$$

$$=\frac{k_{-1}[A_0]}{[A]_{eq}}[[A]-[A]_{eq}] \tag{2.101}$$

Ἐκ ταύτης ἔχομεν:

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

Ἄρα ἡ ἐξίσωσις (2.102) καθίσταται:

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

βάσει δέ τῆς ἐξισώσεως (2.100) λαμβάνομεν:

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

Θέτοντες εἰς διάγραμμα $-\ln[[A]-[A]_{eq}]=f(t)$ λαμβάνομεν εὐθεῖαν. Ἐκ τῆς κλίσεως ὑπολογίζεται τό ἄθροισμα

(k_1+k_{-1}). Ἐφ' ὅσον ἐκ τῶν συγκεντρώσεων ἰσορροπίας ὑπολογίζεται ὁ λόγος k_1/k_{-1}, βάσει τῆς ἐξισώσεως (2.95), εὑρίσκομεν τάς τιμάς k_1 καί k_{-1}.

Ἐάν ἡ ἀρχική συγκέντρωσις τῶν A καί B εἶναι α καί β ἀντιστοίχως, μετά χρόνον t θά ἔχωμεν μεταβολήν εἰς τήν συγκέντρωσιν κατά x,

ἤτοι:

$$\underset{(\alpha-x)}{A} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \underset{(\beta+x)}{B} \tag{2.105}$$

Ἑπομένως:

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

$$= (k_1+k_2)(A-x) \tag{2.106}$$

ὅπου:

$$A = \frac{k_1\alpha-k_2\beta}{k_1+k_2} \tag{2.107}$$

Δι' ὁλοκληρώσεως, μέ ὅρια ἀπό $0 \rightarrow x$ καί $0 \rightarrow t$, ἔχομεν:

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

εἴτε

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

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

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

καί

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

Ἀλλά μετά χρόνον t_∞ αἱ συγκεντρώσεις $\alpha-x_\infty$ καί $\beta+x_\infty$ παριστοῦν τάς συγκεντρώσεις ἰσορροπίας. Συνεπῶς

$$\frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = \frac{k_1}{k_2} = K \tag{2.112}$$

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (2.110) προκύπτει:

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

Ἐάν β=0, ἤτοι δέν ἔχωμεν ἀρχικῶς τό συστατικόν B, τότε:

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

Ἡ σχέσις αὐτή πρέπει νά συγκριθῇ μετά τῆς ἐξισώσεως (2.18) ἡ ὁποία δίδει $(x/\alpha)_{t_\infty}=1$.

Παρατηροῦμεν ὅτι ἡ ἀντίδρασις εἶναι λίαν μετατοπισμένη πρός τήν πλευράν τῶν προϊόντων ὅταν $K >> 1$. Ἐφ'ὅσον $A=x_\infty$ ἡ ἐξίσωσις (2.108)

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

δύναται νά γραφῇ:

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

ἡ ὁποία εἶναι ὁμοία πρός τήν ἐξίσωσιν πρώτης τάξεως

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

2.7. Ἀντιδράσεις ψευδο-πρώτης τάξεως

Θεωρήσωμεν τήν ἀντίδρασιν

$$A+B \longrightarrow \text{προϊόντα}$$

κατά τήν ὁποίαν ἕν τῶν ἀντιδρώντων, π.χ. τό A, εὑρίσκεται ἐν μεγάλῃ περισσείᾳ, ἤτοι $\alpha >> b$. Εἰς τήν περίπτωσιν αὐτήν $\alpha-x\approx\alpha$ καί ἡ ταχύτης ἀντιδράσεως γράφεται:

$$\frac{dx}{dt} = k(\alpha-x)(b-x)$$
$$\approx k\alpha(b-x)=k'(b-x) \qquad (2.116)$$

Ἡ σταθερά ποσότης $\alpha-x\approx\alpha$ περιλαμβάνεται εἰς τό k'. Οὕτως ἡ ἀντίδρασις ἐμφανίζεται τυπικῶς ὡς πρώτης τάξεως καί καλεῖ - ται ψευδοπρώτης τάξεως. Πρέπει νά σημειωθῇ ὅτι ἡ φαινομένη πρώτη τάξις τῆς ἀντιδράσεως ἀναφέρεται εἰς τήν τάξιν n_t ὡς πρός τόν χρόνον (χρονική τάξις) καί ὄχι εἰς τήν τάξιν n_c ὡς πρός τήν συγκέντρωσιν ἡ ὁποία ἐξακολουθεῖ νά παραμένῃ δευτέρας τάξεως. Διά διπλασιασμοῦ ἀμφοτέρων τῶν ἀρχικῶν συγκεντρώσεων τετραπλασιάζεται ἡ ἀρχική ταχύτης, καθ'ὅσον ὄχι μόνον διπλασιάζεται τό b ἀλλά διπλασιάζεται καί τό k', $(2k'=2ka)$. Αἱ διαστάσεις τῆς σταθερᾶς k' εἶναι sec^{-1} καθ'ὅσον εἶναι τό γινόμενον τῆς σταθερᾶς k, μέ διαστάσεις $c^{-1}\,s^{-1}$, ἐπί τήν συγκέντρωσιν, c. Ἡ διαφορά αὐτή μεταξύ τῆς χρονικῆς τάξεως n_t καί τῆς τάξεως n_c εἶναι χαρακτηριστική ὅλων τῶν ἀντιδράσεων ψευδο-πρώτης τάξεως ὡς καί διά πολλάς ἑτερογενεῖς ἀντιδράσεις.

2. 8. Παράλληλοι ἀντιδράσεις πρώτης τάξεως

Εἰς τήν περίπτωσιν κατά τήν ὁποίαν ἔχομεν τό σχῆμα

$$A \begin{cases} \xrightarrow{k_1} B \\ \xrightarrow{k_2} C \end{cases} \qquad \text{ἤ ἄλλως} \qquad \begin{array}{l} A \xrightarrow{k_1} B \\ A \xrightarrow{k_2} C \end{array} \tag{2.117}$$

ἡ ταχύτης διασπάσεως τοῦ A δίδεται ὑπό τῆς σχέσεως

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

ἤ

$$-\frac{d[A]}{[A]} = (k_1+k_2)\,dt \tag{2.119}$$

δι'ὁλοκληρώσεως εὑρίσκομεν:

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

Ἡ κινητική ἐξίσωσις διά τό B εἶναι:

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

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

Διά $t=0$, $[B]=0$ καί ἑπομένως:

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

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 $t=\infty$

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

Οὕτω τό ποσοστόν τοῦ Α τό ὁποῖον μετετράπη 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:

$$[C]=[A_0]-[B]-[A]=[A_0]-\frac{k_1[A_0]}{k_1+k_2}\left[1-e^{-(k_1+k_2)t}\right]-A_0e^{-(k_1+k_2)t}$$

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

$$=\frac{k_2[A_0]}{k_1+k_2}\left[1-e^{-(k_1+k_2)t}\right] \quad (2.124)$$

Διά $t=\infty$ εὑρίσκομεν:

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

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

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

ἤτοι ὁ λόγος τῶν συγκεντρώσεων τῶν Β καί C ἰσοῦται πρός τόν λόγον τῶν ἀντιστοίχων σταθερῶν ταχυτήτων. Εἰς τήν περίπτωσιν τοιούτων παραλλήλων ἀντιδράσεων ἡ μεγαλυτέρα 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 ἀντίστοιχοι τῶν k_1 καί k_2 χρόνοι ὑποδιπλασιασμοῦ τυπικήν μόνον σημασίαν ἔχουν, καθ'ὅσον, ἐξ ὁρισμοῦ, ἔχομεν ἕνα μόνον χρόνον ὑποδιπλασιασμοῦ, τόν ὁλικόν, ὁ ὁποῖος ἰσοῦται μέ τόν χρόνον κατά τόν όποῖον ή ποσότης τῆς οὐσίας A θά γίνῃ τό ἥμισυ 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, διά τήν ἀντίδρασιν

$$A \xrightarrow{k_1} B$$

$$A \xrightarrow{k_2} C \qquad (2.127)$$

$$A \xrightarrow{k_3} D$$

λαμβάνομεν:

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

καί

$$[A]=[A_0]\,e^{-kt} \qquad (2.129)$$

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

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

Ὁμοίως

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

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

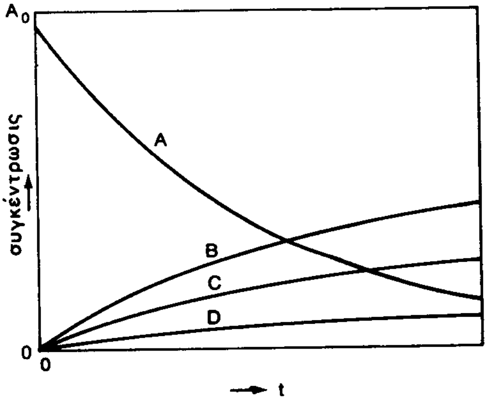
Ἐάν $[B_0]=[C_0]=[D_0]=0$, θά ἔχωμεν $\frac{[C]}{[B]} = \frac{k_2}{k_1}$, $\frac{[D]}{[B]} = \frac{k_3}{k_1}$

εἴτε

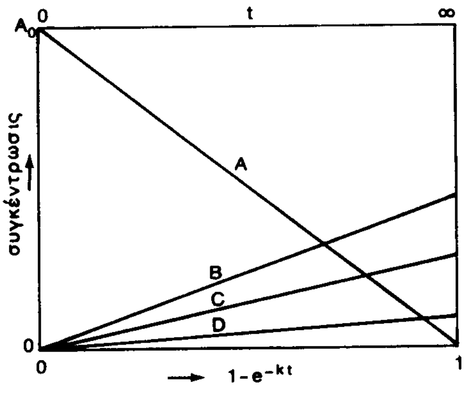
$$[B] : [C] : [D]= k_1: k_2: k_3 \qquad (2.133)$$

Δηλαδή τά προϊόντα εὑρίσκονται εἰς σταθεράς ἀναλογίας, ἀνεξαρτήτως τοῦ χρόνου καί τῆς ἀρχικῆς συγκεντρώσεως.
Ἡ γραφική παράστασις $c=f(t)$ δίδεται εἰς τό σχῆμα (2.8).

Ὁμοίως ἡ γραφική 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 αὐτήν σταθεράν k.



Σχ. 2.8



Σχ. 2.9

'Εφ'ὅσον ἔχομεν τήν αὐτήν σταθεράν k εἰς τήν $1-e^{-kt}$, ἕπεται ὅτι ὅλαι αἱ συγκεντρώσεις (B,C,D) θά ἔχουν τό αὐτό $t_{1/2}$ αὐξήσεως ($t_{1/2}=\ln 2/k$), μολονότι ἔχουν διαφόρους σταθεράς ταχύτητας.

2.9. 'Αμφίδρομοι ἀντιδράσεις πρώτης καί δευτέρας τάξεως

Θεωρήσωμεν τήν περίπτωσιν κατά τήν ὁποίαν μόρια A διασπῶνται πρός B καί C δἰ ἀντιδράσεως πρώτης τάξεως καί ἀνασχηματίζονται ἐκ τούτων δι'ἀντιδράσεως δευτέρας τάξεως:

$$\underset{(\alpha-x)}{A} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \underset{x\ \ x}{B+C} \qquad (2.134)$$

'Η κινητική ἐξίσωσις εἰς τήν περίπτωσιν αὐτήν, εἶναι:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(\alpha-x)-k_2x^2$$

$$= k_1\alpha-k_2\left[x^2+\left(\frac{k_1}{k_2}\right)x\right] \qquad (2.135)$$

εἴτε

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

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

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

θέτομεν

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

ὅτε ἔχομεν

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

καί

$$\frac{dx}{\left[A-\left(x+\frac{1}{2}\ \frac{k_1}{k_2}\right)\right]\left[A+\left(x+\frac{1}{2}\ \frac{k_1}{k_2}\right)\right]}=k_2dt \qquad (2.140)$$

Χρησιμοποιοῦντες τήν μέθοδον τῶν μερικῶν κλασμάτων εὑρίσκομεν ὅτι ὁ παράγων δι'ἀμφότερα τά κλάσματα εἶναι 1/2A καί θά ἔχωμεν:

$$\int\frac{dx}{\left[A-\left(x+\frac{1}{2}\ \frac{k_1}{k_2}\right)\right]}+\int\frac{dx}{\left[A+\left(x+\frac{1}{2}\ \frac{k_1}{k_2}\right)\right]}=\int 2Ak_2dt \qquad (2.141)$$

Ἐκ ταύτης προκύπτει:

$$-\ln\left[A-\left(x+\frac{1}{2}\ \frac{k_1}{k_2}\right)\right]+\ln\left[A+\left(x+\frac{1}{2}\ \frac{k_1}{k_2}\right)\right]=2Ak_2t+C \qquad (2.142)$$

Ἡ σταθερά ὁλοκληρώσεως C προσδιορίζεται ἐκ τῆς ἀρχικῆς συνθήκης, ἤτοι x=0 διά t=0. Ἐκτελοῦντες τάς πράξεις εὑρίσκομεν τήν σταθεράν ταχύτητος δευτέρας τάξεως

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

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

$$\frac{\alpha+x\left(\frac{k_2}{k_1}A-\frac{1}{2}\right)}{\alpha-x\left(\frac{k_2}{k_1}A+\frac{1}{2}\right)}=e^{2Ak_2t} \qquad (2.144)$$

εἴτε

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

Δι'ἀντιστροφῆς τοῦ κλάσματος καί ἀπλοποιήσεως λαμβάνομεν:

$$\frac{\alpha}{x} = \frac{k_2}{k_1}A\,\frac{e^{Ak_2t}+e^{-Ak_2t}}{e^{Ak_2t}-e^{-Ak_2t}}+\frac{1}{2}$$

$$= \frac{k_2}{k_1}A\,\frac{2\cosh Ak_2t}{2\sinh Ak_2t}+\frac{1}{2}$$

$$= \frac{k_2}{k_1}A\coth Ak_2t+\frac{1}{2} \qquad (2.146)$$

Διά χρόνον $t \rightarrow \infty$ $\coth Ak_2t \rightarrow 1$ καί ἑπομένως θά ἔχωμεν:

$$\left(\frac{\alpha}{x}\right)_\infty = \frac{k_2}{k_1}A+\frac{1}{2}$$

$$= \frac{k_2}{k_1}\left[\sqrt{\frac{k_1}{k_2}\alpha+\frac{1}{4}\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^2}\right]+\frac{1}{2} \qquad (2.147)$$

εἴτε

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

καί

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

'Εκ ταύτης λαμβάνομεν:

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

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

$$\frac{dx}{dt} = k_1\alpha-k_2x^2=k_2(B^2-x^2) \qquad (2.151)$$

ὅπου

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

καί ἡ ὁποία δι᾽ὁλοκληρώσεως δίδει:

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

Διά νά εὕρωμεν τήν ἔκτασιν τῆς ἀντιδράσεως λύομεν ὡς πρός x. Ἐκ τῆς προηγουμένης ἐξισώσεως λαμβάνομεν:

$$\frac{B+x}{B-x} = e^{2Bk_2t} \Rightarrow x = B\,\frac{e^{2Bk_2t}-1}{e^{2Bk_2t}+1} \tag{2.154}$$

Δι᾽ἐκτελέσεως τῶν σχετικῶν πράξεων προκύπτει:

$$x = B\tanh Bk_2t \tag{2.155}$$

Διά $t \longrightarrow \infty$, $\tanh Bk_2t \longrightarrow 1$

καί συνεπῶς:

$$x_\infty = B = \sqrt{\frac{k_1}{k_2}\,\alpha} \tag{2.156}$$

2.10. Ἀμφίδρομοι ἀντιδράσεις δευτέρας τάξεως

Θεωρήσωμεν τήν ἀμφίδρομον ἀντίδρασιν δευτέρας τάξεως

$$A+B \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} C+D \tag{2.157}$$

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

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

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

$$= (k_2-k_{-2})\left[x^2 - \frac{k_2(\alpha+\beta)}{k_2-k_{-2}}\,x + \frac{k_2\alpha\beta}{k_2-k_{-2}}\right]$$

$$= (k_2-k_{-2})\left[\left[x - \frac{1}{2}\,\frac{k_2(\alpha+\beta)}{k_2-k_{-2}}\right]^2 - \frac{k_2^2(\alpha-\beta)^2 + 4k_2k_{-2}\alpha\beta}{[2(k_2-k_{-2})]^2}\right]$$

$$= (k_2-k_{-2})[(x-A)^2 - B^2] \tag{2.159}$$

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

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

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

καί
$$K=\frac{k_{-2}}{k_2} \qquad (2.162)$$

῾Η διαφορική κινητική ἐξίσωσις (2.159) δύναται νά γραφῇ ὑπό τήν μορφήν:

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

Χρησιμοποιοῦντες τήν μέθοδον τῶν μερικῶν κλασμάτων ἔχομεν:

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

᾿Εκ ταύτης προκύπτει:

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

᾿Επομένως ἔχομεν:

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

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

Διά $t=0$, $x=0$

῎Αρα:
$$C=-\ln(-A+B)+\ln(-A-B)$$

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

᾿Αλλά
$$\ln\frac{(x-A-B)}{(x-A+B)}=\ln\frac{(A+B-x)}{(A-B-x)} \qquad (2.169)$$

καί συνεπῶς:

$$t = \frac{1}{2B(k_2-k_{-2})} \ln \left[\frac{(A-B)(A+B-x)}{(A+B)(A-B-x)}\right]$$

$$= \frac{1}{2B(k_2-k_{-2})} \ln \left[\frac{1-\left(\frac{x}{A+B}\right)}{1-\left(\frac{x}{A-B}\right)}\right] \qquad (2.170)$$

Διά νά ἐκφράσωμεν τό x συναρτήσει τοῦ t λαμβάνομεν ὑπ' ὄψιν τάς 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

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

'Επομένως:

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

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

$$= \frac{\alpha\beta}{1-K}\left[A+B\coth[(k_2-k_{-2})Bt]\right]^{-1} \qquad (2.173)$$

Διά $\quad t \longrightarrow \infty, \quad x_\infty = A-B \qquad (2.174)$

καθ'ὅσον τότε: $\quad \coth(k_2-k_{-2})Bt \longrightarrow 1$

"Οταν $\alpha=\beta$ θά ἔχωμεν:

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

'Επομένως ἡ ἐξίσωσις (2.170) ἁπλοποιεῖται εἰς τήν

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

Ἄρα:

$$\frac{x}{\alpha} = \left[1 + \sqrt{\frac{k_{-2}}{k_2}}\ \coth(t\alpha\sqrt{k_2 k_{-2}}\,)\right]^{-1} \tag{2.177}$$

Διά $t \to \infty$, $\coth(\alpha t\sqrt{k_2 k_{-2}}\,) \to 1$ (2.178)

καί θά ἔχωμεν:

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

εἴτε

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

Ἄρα:

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

καί

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

Ὅταν τά μόρια A καί B εἶναι χημικῶς ὅμοια, ὅτε καί α=β, αἱ σχέσεις πρέπει νά τροποποιηθοῦν λόγῳ τοῦ γεγονότος ὅτι ἡ αὔξησις τῆς συγκεντρώσεως ἑκάστου προϊόντος εἶναι τώρα μόνον τό ἥμισυ τῆς ἐλαττώσεως τῆς συγκεντρώσεως τοῦ ἀντιδρῶντος. Τοῦτο καθίσταται σαφές ὅταν ἡ ἐξίσωσις γραφῇ:

$$2A \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} B + C \tag{2.183}$$

$$\alpha - x \qquad \frac{x}{2} \quad \frac{x}{2}$$

Ἡ διαφορική κινητική ἐξίσωσις τότε γράφεται:

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

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

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

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

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

Ἡ σχέσις αὐτή ἰσχύει καί διά τήν κινητικήν τῆς ἀντιδράσεως

$$2HJ \rightleftarrows H_2+J_2.$$

Εἰς τάς προηγουμένας ἐξισώσεις, γνωρίζοντες τάς τιμάς τῶν K, α, β, x, συναρτήσει τοῦ t, δυνάμεθα νά προσδιορίσωμεν τήν σταθεράν k_2.

2.11. Συντρέχουσαι ἀντιδράσεις πρώτης καί δευτέρας τάξεως

Θεωρήσωμεν ἕν ἀντιδρῶν συστατικόν τό ὁποῖον διασπᾶται ταυτοχρόνως δι'ἀντιδράσεως πρώτης καί δευτέρας τάξεως πρός τό αὐτό τελικόν προϊόν:

$$\begin{aligned} A &\xrightarrow{k_1} P \\ 2A &\xrightarrow{k_2} P \end{aligned} \tag{2.188}$$

Ἡ διαφορική κινητική ἐξίσωσις γράφεται:

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

$$=(\alpha-x)[k_1+k_2(\alpha-x)]$$

$$=k_2(\alpha-x)\left(\frac{k_1}{k_2}+\alpha-x\right) \tag{2.190}$$

καί

$$\frac{dx}{(\alpha-x)\left(\frac{k_1}{k_2}+\alpha-x\right)}=k_2dt \tag{2.191}$$

Ἐφαρμόζοντες τήν μέθοδον τῶν μερικῶν κλασμάτων λαμβάνομεν:

$$\frac{dx}{(\alpha-x)\left(\frac{k_1}{k_2}+\alpha-x\right)}=\frac{k_2}{k_1}\left[\frac{dx}{\alpha-x}-\frac{dx}{\alpha+\frac{k_1}{k_2}-x}\right]=k_2dt \tag{2.192}$$

Ἐπομένως:

$$\int\frac{dx}{\alpha-x}-\int\frac{dx}{\alpha+\frac{k_1}{k_2}-x}=\int k_1dt \tag{2.193}$$

καί δι'ὁλοκληρώσεως λαμβάνομεν:

$$-\ln(\alpha-x)+\ln\left(\alpha+\frac{k_1}{k_2}-x\right) = k_1t + C \qquad (2.194)$$

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

Ἄρα: $$k_1t=\ln\left[\frac{\left(\alpha+\frac{k_1}{k_2}-x\right)\alpha}{\left(\alpha+\frac{k_1}{k_2}\right)(\alpha-x)}\right]=\ln\left[\frac{(\alpha k_2+k_1-k_2x)\alpha}{(\alpha k_2+k_1)(\alpha-x)}\right] \qquad (2.196)$$

θέτομεν $$\alpha k_2+k_1=\frac{k_2\alpha}{A} \qquad (2.197)$$

καί ἄρα:

$$k_1t=\ln\left[\frac{\left(\frac{k_2\alpha}{A}-k_2x\right)\alpha}{\frac{k_2\alpha}{A}(\alpha-x)}\right]=\ln\left[\left(1-\frac{k_2xA}{k_2\alpha}\right)\frac{\alpha}{(\alpha-x)}\right]$$

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

Διά νά εὕρωμεν τήν ἔκτασιν τῆς ἀντιδράσεως, x/α, τροποποιοῦμεν τήν ἐξίσωσιν ταύτην ὡς ἑξῆς:

$$\frac{\alpha-x}{\alpha-Ax}=e^{-k_1t} \qquad (2.199)$$

ὅτε $$x(1-Ae^{-k_1t})=\alpha(1-e^{-k_1t})$$

καί $$\frac{x}{\alpha}=\frac{1-e^{-k_1t}}{1-Ae^{-k_1t}} \qquad (2.200)$$

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

$$\frac{x}{\alpha}=1-e^{-k_1t}$$

ὡς εἴδομεν εἰς τάς ἀντιδράσεις πρώτης τάξεως.

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

$$\frac{x}{\alpha}=\frac{k_1t+k_2\alpha t}{1+k_2\alpha t}$$

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

῾Ο χρόνος ὑποδιπλασιασμοῦ $\left(x=\frac{1}{2}\alpha\right)$, διά τοιαύτας ἀντιδράσεις, εἶναι:

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

βάσει δέ τῆς (2.197)

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

῾Η περίπτωσις συντρεχουσῶν ἀντιδράσεων πρώτης καί δευτέρας τάξεως ἀπαντᾶται καί εἰς ὡρισμένας ὑδρολύσεις ὀργανικῶν ἀλογονιδίων. Οὕτως ἔχομεν, ἀφ᾿ἑνός μέν τήν ἀντίδρασιν πρώτης τάξεως (S_N1 μηχανισμός, ἀντίδρασις εἰς 2 στάδια),

$$A \xrightarrow{k_1} D+E$$

$$E+B \xrightarrow{\text{λίαν ταχεῖα}} C$$

ἀφ᾿ἑτέρου δέ τήν ἀντίδρασιν δευτέρας τάξεως (S_N2 μηχανισμός)

$$A+B \xrightarrow{k_2} C+D$$

ὅπου A εἶναι τό ὀργανικόν ἁλογονίδιον καί B τό ὑδροξυλιόν. ῾Η ὁλική ταχύτης ἀντιδράσεως γράφεται:

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

῾Η ἐξίσωσις αὐτή δύναται νά ὁλοκληρωθῇ κατά τόν προηγούμε - νον τρόπον, ὅτε λαμβάνομεν:

$$k_2t=\frac{1}{[(k_1/k_2)+\beta-\alpha]}\ \ln\left[\frac{[(k_1/k_2)+\beta-x]\alpha}{[(k_1/k_2)+\beta](\alpha-x)}\right]$$

Διά α=β ἡ ἐξίσωσις αὐτή μεταπίπτει εἰς τήν (2.196).

2.12. Παράλληλοι ἀντιδράσεις πρώτης τάξεως ὁδηγοῦσαι εἰς τό αὐτό προϊόν

$$\begin{aligned} A &\xrightarrow{k_1} C \\ B &\xrightarrow{k_2} C \end{aligned} \qquad (2.203)$$

Τοιαῦται ἀντιδράσεις, ἐφ'ὅσον θεωροῦμεν μόνον τά ἀντιδρῶντα, λαμβάνουν χώραν ἀνεξαρτήτως ἀλλήλων. Ἐάν ὅμως μετρῆται ἡ συγκέντρωσις τοῦ κοινοῦ προϊόντος ἤ τό ἄθροισμα τῶν ἀντιδρώντων ἡ εὕρεσις τῶν k_1 καί k_2 καθίσταται πλέον πολύπλοκος. Ἡ περίπτωσις ἐμφανίζεται εἰς μίγματα ἀνεξαρτήτων νουκλιδίων (ὅταν ἐνδιαφερώμεθα διά τήν ραδιενέργειαν τοῦ μίγματος) ἀλλά εἶναι ἀρκετά τά παραδείγματα ἐκ τῆς ὀργανικῆς χημείας.

Ἡ κινητική ἐξίσωσις τῶν ἀντιδράσεων τούτων εἶναι:

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

Ἄρα:

$$[A]=[A_0]e^{-k_1t} \quad \text{καί} \quad [B]=[B_0]e^{-k_2t} \qquad (2.205)$$

καί

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

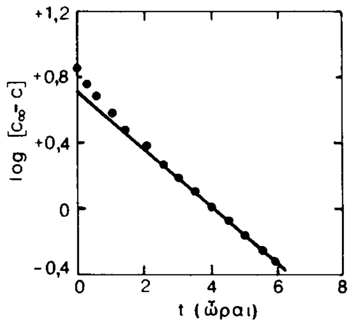
$$=[C_\infty]-[A]-[B]=[C_\infty]-[A_0]e^{-k_1t}-[B_0]e^{-k_2t} \qquad (2.206)$$

εἴτε

$$\ln[C_\infty-C] = \ln\Big[[A_0]e^{-k_1t}+[B_0]e^{-k_2t}\Big] \qquad (2.207)$$

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

Μετά τήν πάροδον ἀρκετοῦ χρόνου τό ἀντιδρῶν ταχύτερον συστατικόν ἐξαφανίζεται, π.χ. τό A (ὅτε $k_1 > k_2$) καί e^{-k_1t} καθίσταται ἀμελητέον ἔναντι τοῦ δευτέρου ὅρου καί ἐπομένως λαμβάνομεν:



Σχ 2.10.

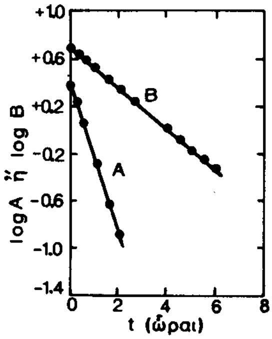
$$\ln[B]=\ln[C_\infty-C]=\ln[B_0]-k_2t \qquad (2.208)$$

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

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

Ἄρα ἡ γραφική παράστασις $\ln[A]=f(t)$ δίδει τό k_1 καί $[A_0]$.

Εἰς τό σχῆμα (2.11) ἀποδίδονται $\ln[A]=f(t)$ καί $\ln[B]=f(t)$ κεχωρισμένως. Αἱ σχετικαί τιμαί τῶν $[A_0]$ καί $[B_0]$ δεικνύουν ὅτι τό ἀντιδρῶν Α ἀποτελεῖ 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 σχῆμα

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C \qquad (2.210)$$

Θεωροῦμεν ὅτι αἱ ἀντιδράσεις εἶναι πρώτης τάξεως. Ἑπομένως ἔχομεν:

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

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

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

Ὑποθέτομεν ὅτι εἰς χρόνον $t=0$, $[A]=[A_0]$, $[B]=[C]=0$.
Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (2.211) λαμβάνομεν:

$$[A]=[A_0]e^{-k_1t} \qquad (2.214)$$

Ἀντικαθιστῶντες ταύτην εἰς τήν ἐξίσωσιν (2.212) λαμβάνομεν:

$$\frac{d[B]}{dt}= k_1[A_0]e^{-k_1t}-k_2[B] \qquad (2.215)$$

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

$$[B]= Ue^{-k_2t} \qquad (2.216)$$

όπου U=f(t)

'Εκ ταύτης προκύπτει:

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

'Αντικαθιστῶντες τάς ἐξισώσεις (2.215) καί (2.216) εἰς τήν ἐξίσωσιν (2.217) θά ἔχωμεν:

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

εἶτε

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

καί

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

Δι'ὁλοκληρώσεως λαμβάνομεν:

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

'Η σχέσις αὔτη μετά τῆς (2.216) δίδει:

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

Διά t=0,[B]=0 καί

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

"Αρα:

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

'Επειδή ἰσχύει

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

ἕπεται ὅτι:

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

$$=[A_0]\left[1-e^{-k_1t}-\frac{k_1}{k_2-k_1}\,(e^{-k_1t}-e^{-k_2t})\right]$$

$$=[A_0]\left[1-\frac{k_2e^{-k_1t}-k_1e^{-k_2t}}{k_2-k_1}\right] \qquad (2.226)$$

'Εάν $k_2>>k_1$

$$[C]=[A_0][1-e^{-k_1t}] \qquad (2.227)$$

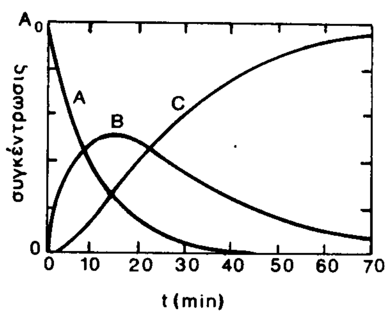
καί ή παρεμβολή τοῦ ένδιαμέσου Β δέν ἔχει κινητικήν σημασίαν. Ἡ ταχύτης καθορίζεται ἀπό τήν k_1 καί τό σύστημα συμπεριφέρεται ὡς $A \rightarrow C$. Ἐάν $k_1>>k_2$, τό Β θά συσσωρεύεται είς τό σύστημα καί ή καμπύλη σχηματισμοῦ τοῦ C θά δεικνύῃ χαρακτηριστικήν περίοδον έπωάσεως. Εἰς τήν περίπτωσιν ταύτην

$$[C]=[A_0][1-e^{-k_2t}] \qquad (2.228)$$

καί ή ταχύτης καθορίζεται ἀπό τήν k_2. Διά $k_2 \approx k_1$ θά ἔχωμεν ένδιάμεσον κατάστασιν.

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

Παρατηροῦμεν ὅτι ή συγκέντρωσις τοῦ Α έλαττοῦται έκθετικῶς μετά τοῦ χρόνου, συμφώνως πρός τήν έξίσωσιν (2.214). Ἡ συγκέντρωσις τοῦ Β, ἀρχίζουσα ἀπό τῆς μηδενικῆς τιμῆς διά t=0, διέρχεται δι' ένός μεγίστου καί μετά ταῦτα έλαττοῦται ἀσυμπτωτικῶς πρός τό μηδέν, καθ' ὅσον τό Β μεταπίπτει είς C. Ἡ ταχύτης σχηματισμοῦ τοῦ C εἶναι, ἀνά πᾶσαν στιγμήν, ἀνάλογος τῆς συγκεντρώσεως τοῦ Β καί συνεπῶς ἀρχικῶς ή ταχύτης σχηματισμοῦ εἶναι περίπου μηδέν, διέρχεται δι' ένός μεγίστου, ὅταν ή συγκέντρωσις τοῦ Β εἶναι μεγίστη,



Σχ. 2.12.

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

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

καί ἀκολούθως πίπτει πρός τό μηδέν. Ἡ ὕπαρξις μιᾶς περιόδου ἐπωάσεως εἰς τό ἀρχικόν στάδιον εἶναι ἐμφανής. Ἐπομένως ἡ καμπύλη τῆς συγκεντρώσεως τοῦ C ἔχει τήν μορφήν ∫ μέ σημεῖον καμπῆς $\frac{d^2[C]}{dt^2} = k_2\frac{d[B]}{dt} = 0$.

Ἡ ἐμφάνισις τῆς περιόδου ἐπωάσεως ἀποτελεῖ ἔνδειξιν ὅτι τό προϊόν τῆς χημικῆς ἀντιδράσεως δέν σχηματίζεται κατ' εὐθεῖαν ἀλλά διά σχηματισμοῦ ἐνδιαμέσου τινός.

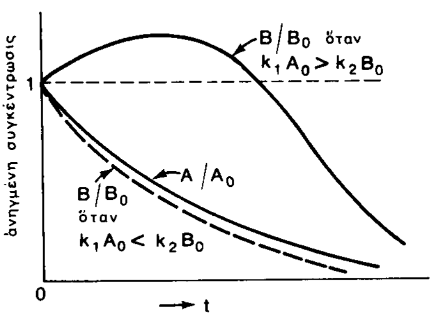
Εἰς τήν περίπτωσιν κατά τήν ὁποίαν $[B_0]\neq 0$ θά ἔχωμεν:

$$[B]=[B_0]e^{-k_2t}+\frac{k_1}{k_2-k_1}[A_0]\,(e^{-k_1t}-e^{-k_2t}) \tag{2.230}$$

εἴτε

$$\frac{[B]}{[B_0]}=e^{-k_2t}+\frac{[A_0]/[B_0]}{1-k_2/k_1}\,(e^{-k_2t}-e^{-k_1t}) \tag{2.231}$$

Εἶναι ἐνδιαφέρον νά μελετήσωμεν τάς λύσεις γραφικῶς, σχ.(2.13). Ἡ καμπύλη τοῦ A εἶναι ἡ γνωστή ἐκθετική καμπύλη ἀντιδράσεως πρώτης τάξεως. Ἡ συμπεριφορά τοῦ B εἶναι περισσότερον πολύπλοκος καί ἐξαρτᾶται ἐκ τῶν ἀρχικῶν συγκεντρώσεων $[A_0]$ καί $[B_0]$ καί τῶν σταθερῶν ταχυτήτων k_1, k_2.



Σχ. 2.13

Ἡ ἐμφάνισις τοῦ μεγίστου εἰς τήν καμπύλην $[B]/[B_0]=f(t)$ εὑρίσκεται ἐκ τῆς σχέσεως

$$\frac{d[B/B_0]}{dt}=0=-k_2e^{-k_2t}+\frac{[A_0]}{[B_0]}\,\frac{1}{1-k_2/k_1}\,(-k_2e^{-k_2t}+k_1e^{-k_1t}) \tag{2.232}$$

Ἐκ ταύτης προκύπτει ὅτι:

$$k_2\left[\frac{[B_0](k_2-k_1)-[A_0]k_1}{k_1[A_0]}\right]=-k_1e^{(k_2-k_1)t} \tag{2.233}$$

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

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

καί συνεπῶς:

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

Ἐκ 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 ἔχωμεν μέγιστον. Ἡ καμπύλη ἄρχεται ἐκ τῆς τιμῆς 1 μέ ἀρνητικήν κλίσιν καί ἐλαττοῦται μονοτόνως πρός τό μηδέν.

Ἐάν ἐξ ἄλλου ἔχωμεν $k_1[A_0] > k_2[B_0]$ τότε ἡ κλίσις εἶναι θετική καί ἡ συγκέντρωσις τοῦ Β αὐξάνει μέχρι μιᾶς μεγίστης τιμῆς, ἥτις παρέχεται ὑπό τῆς προηγουμένης σχέσεως, καί·μετά ταῦτα ἐλαττοῦται ἀσυμπτωτικῶς πρός τό μηδέν.

Αἱ ἐξισώσεις (2.214), (2.224) καί (2.227) δύνανται νά λάβουν ἁπλουστέραν μορφήν ἐάν θέσωμεν τάς σχετικάς 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:

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

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

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

Ἡ συγκέντρωσις τοῦ Α ἐλαττοῦται ἐκθετικῶς. Ἡ συγκέν - τρωσις τοῦ Β αὐξάνει, φθάνει ἕν μέγιστον καί μετά ταῦτα ἐ- λαττοῦται.Τό μέγιστον ἀντιστοιχεῖ εἰς χρόνον τ_{max} ὅστις εὑρίσκεται ἐκ τῆς ἐξισώσεως (2.237).

Διά $dy/dt=0$ εὑρίσκομεν:

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

Παρατηροῦμεν ὅτι ἡ θέσις τοῦ μεγίστου ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς τιμῆς Κ. Διά μεγαλυτέρας τιμάς τοῦ Κ τό μέγιστον μετατοπί - ζεται πρός μικροτέρας τιμάς τ.

Ἡ ἀντίστοιχος τιμή y_{max} εὑρίσκεται εὐκόλως ὅτι εἶναι

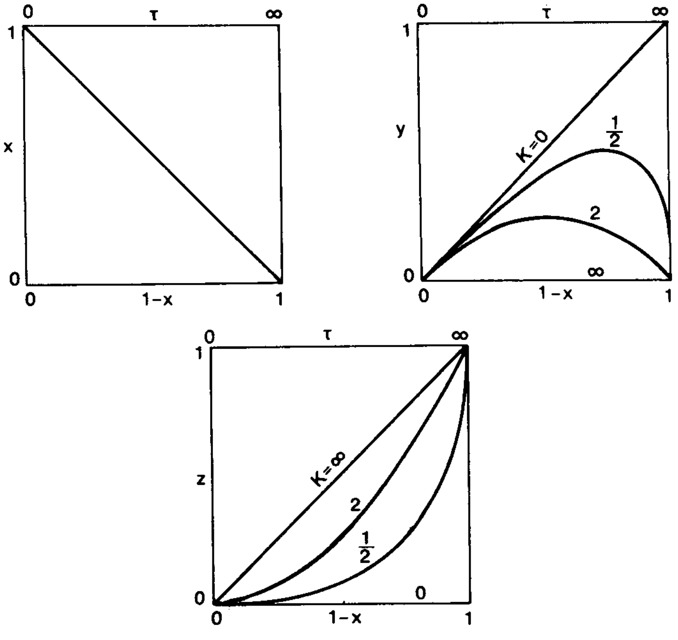
$$y_{max} = K^{\frac{K}{1-K}} \tag{2.240}$$

Ἡ μεγίστη συγκέντρωσις y_{max} ἐλαττοῦται μέ αὔξησιν τοῦ Κ,ἤτοι τοῦ λόγου k_2/k_1. Τοῦτο καθίσταται σαφέστερον ἐάν ἐκφράσωμεν τήν y_{max} διά τῆς σχέσεως

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

Θέτομεν εἰς διαγράμματα τά x,y,z=f(τ) διά διαφόρους τιμάς τοῦ Κ, ἔχοντες ὑπ'ὄψιν ὅτι τά ὅρια τῶν λόγων x,y,z εἶναι 0 ἕως 1, Σχῆμα (2.14).

Τά διαγράμματα ταῦτα ἔχουν τό πλεονέκτημα ὅτι δεικνύ - ουν ὁλόκληρον τήν περιοχήν τοῦ χρόνου ἀπό 0 ἕως ∞ ,διά μεταβολήν τοῦ 1-x ἤτοι τοῦ $1-e^{-\tau}$ ἀπό 0 ἕως 1.



Σχ. 2.14

2.14. Σειρά διαδοχικών αντιδράσεων πρώτης τάξεως

Τό προηγούμενον σχῆμα δύναται νά ἐπεκταθῇ καί εἰς μίαν ἄπειρον σειράν διαδοχικῶν ἀντιδράσεων πρώτης τάξεως. Ἐάν παραστήσωμεν μίαν τοιαύτην σειράν διά τῶν στοιχειομετρικῶν ἐξισώσεων

$$C_1 \xrightarrow{k_1} C_2 \xrightarrow{k_2} C_3 \xrightarrow{k_3} C_4 \ldots \xrightarrow{k_{i-1}} C_i \xrightarrow{k_i} C_{i+1} \longrightarrow \qquad (2.242)$$

δυνάμεθα νά γράψωμεν τό κάτωθι σύστημα τῶν γραμμικῶν διαφορικῶν ἐξισώσεων

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

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

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

$$\vdots$$

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

Αἱ σχέσεις αὗται δύνανται νά γραφοῦν ὑπό τήν πλέον εὔχρηστον συμβολικήν μορφήν, ἐάν θέσωμεν $D=d/dt$:

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

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

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

.
.
.

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

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

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

Προσθέτοντες τάς ἐξισώσεις (2.247) καί (2.248) δυνάμεθα νά ἀπαλείψωμεν τό k_1C_1, ὅτε λαμβάνομεν:

$$DC_1=-(D+k_2)C_2 \tag{2.252}$$

Ἀντικαθιστῶντες ταύτην εἰς τήν ἐξίσωσιν (2.251) θά ἔχωμεν:

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

εἶτε:

$$(D+k_1)(D+k_2)C_2=0 \tag{2.253}$$

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

$$C_2=\alpha_{21}e^{-k_1t}+\alpha_{22}e^{-k_2t} \tag{2.254}$$

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

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

$$(D+k_1)(D+k_2)C_2=k_1(D+k_1)C_1=0 \tag{2.255}$$

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

$$(D+k_1)(D+k_2)(D+k_3)C_3=k_2(D+k_1)(D+k_2)C_2=0 \tag{2.256}$$

καί γενικῶς:

$$(D+k_1)(D+k_2)\ldots(D+k_i)C_i=0 \tag{2.257}$$

μέ γενικήν λύσιν:

$$C_i=\alpha_{i1}e^{-k_1t}+\alpha_{i2}e^{-k_2t}+\cdots+\alpha_{ii}e^{-k_it} \tag{2.258}$$

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

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

α) $$\alpha_{i1}+\alpha_{i2}+\alpha_{i3}+\cdots+\alpha_{ii}=0 \quad \text{διά} \quad i>1 \tag{2.259}$$

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

β) $$-DC_i=\alpha_{i1}k_1+\alpha_{i2}k_2+\cdots\alpha_{ii}k_i=0 \quad \text{διά} \quad i>2 \tag{2.260}$$

γ) $+D^2C_i=\alpha_{i1}k_1^2+\alpha_{i2}k_2^2+\cdots\alpha_{ii}\ k_i^2=0$ διά $i>3$ (2.261)

δ) $-D^3C_i=\alpha_{i1}k_1^3+\alpha_{i2}k_2^3+\cdots\alpha_{ii}\ k_i^3=0$ διά $i>4$ (2.262)

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

στ) $$(-1)^{i-1}\ D^{i-1}C_i=\alpha_{i1}\ k_1^{i-1}+\alpha_{i2}\ k_2^{i-1}+\cdots+\alpha_{ii}\ k_i^{i-1}=$$
$$=(-1)^{i-1}\left(\prod_{n=1}^{n=i-1}k_n\right)C_1^0 \qquad (2.264)$$

Ἐκ τῆς γενικῆς σχέσεως δυνάμεθα νά ὑπολογίσωμεν τάς εἰδι - κάς περιπτώσεις.

Ἐπί παραδείγματι διά i=1,

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

Διά τό C_2 ἔχομεν τάς δύο σταθεράς α_{21} καί α_{22}.
Ἄρα, διά i=2 λαμβάνομεν:

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

$$\alpha_{21}k_1+\alpha_{22}k_2=-k_1C_1^0$$

καί

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

Ἐκ τῆς ἀνωτέρω σχέσεως, βάσει τῆς ἐξισώσεως (2.258), εὑρίσκομεν τήν ἤδη γνωστήν σχέσιν

$$C_2\ =\frac{k_1}{k_2-k_1}\ C_1^0\left(e^{-k_1t}-e^{-k_2t}\right) \qquad (2.267)$$

Διά i=3 ἔχομεν τάς γραμμικάς ἐξισώσεις:

$$\begin{aligned}&\alpha_{31}+\alpha_{32}+\alpha_{33}=0\\&\alpha_{31}k_1+\alpha_{32}k_2+\alpha_{33}k_3=0\\&\alpha_{31}k_1^2+\alpha_{32}k_2^2+\alpha_{33}k_3^2=k_2k_1C_1^0\end{aligned} \qquad (2.268)$$

μέ λύσεις:

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

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

Ὁμοίως εὑρίσκομεν:

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

καί

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

καί γενικῶς:

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

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

Βάσει τῶν ἀνωτέρω, διά τήν συγκέντρωσιν C_3 θά ἔχωμεν:

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

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

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

Ἐάν θεωρήσωμεν ὅτι $k_3 = 0$, ἤτοι ὅτι ἡ σειρά τερματίζεται εἰς C_3, ἡ προηγουμένη σχέσις ἁπλοποιεῖται εἰς τήν

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

$$= C_1^0\left[1-e^{-k_1t}-\frac{k_1}{(k_2-k_1)}\quad(e^{-k_1t}-e^{-k_2t})\right]$$

$$= C_1^0-C_1-C_2=C_1^0-(C_1+C_2) \qquad (2.275)$$

Εἶναι προφανές ὅτι εἰς οἱανδήποτε χρονικήν στιγμήν θά ἰσχύῃ:

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