

## ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 3

### 3.1. Σταθεραί ταχύτητος καί σταθεραί ισορροπίας

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

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

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

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

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

Δέν ὑπάρχει εἰδικός, ἀπὸ θερμοδυναμικῆς ἀπόψεως, λόγος διὰ τὸν ὅποιον ἡ μετρομένη ταχύτης ἀντιδράσεως πρέπει νὰ ἐκφρασθῆ ὡς διαφορά δύο ὄρων. Ἡ θερμοδυναμική, ἀπλῶς, ἀπαιτεῖ ὅπως ἡ ταχύτης εἶναι θετική πρὸς τὴν διεύθυνσιν τῆς ἐλαττώσεως τῆς ἐλευθέρας ἐνθαλπίας καί ὅπως αὐτὴ καταστῆ μηδενικὴ εἰς τὴν θερμοδυναμικὴν ἰσορροπίαν. Ἡ ὕπαρξις τῶν δύο ὄρων ἐξηγεῖται κ ι ν η τ ι κ ῶ ς, εὐρίσκεται δέ ἐν ἁρμονίᾳ πρὸς τὸν μηχανισμόν τῶν μοριακῶν συγκρούσεων. Εἰς τὴν ἰσορροπίαν  $v = v_f - v_r = 0$  καί ἄρα:

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

Ἡ σταθερά ἰσορροπίας  $K_c$  εἶναι:

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

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

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

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

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

εἴτε

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

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

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

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

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

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

Ἐπὶ παραδείγματι ἐάν θεωρήσωμεν τὴν περίπτωσιν ἀπλῆς ἀντιδράσεως:



ἡ σταθερά ἰσορροπίας  $K_c$  θὰ εἶναι:

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

Έάν διά τας δύο ταχύτητας  $u_f, u_r$ , βάσει τών άνωτέρω, έχωμεν:

$$u = u_f - u_r = k_f [A]^a [B]^\beta [C]^\gamma - k_r [A]^{a'} [B]^\beta [C]^\gamma \quad (3.8)$$

είς τήν ίσοροπίαν θά ίσχύη:

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

είτε

$$[A]^{a'-a} [B]^{\beta-\beta} [C]^{\gamma-\gamma} = f \left( [A]^a [B]^\beta [C]^\gamma \right)$$

Ή σχέσις αύτή ίσχύει δι' όλας τας τιμάς τών συγκεντρώσεων ίσοροπίας τών A, B, C, καί βάσει τής έξιώσεως (3.5), θά έχωμεν:

$$[A]^{a'-a} [B]^{\beta-\beta} [C]^{\gamma-\gamma} = \left( [A]^a [B]^\beta [C]^\gamma \right)^s \quad (3.9)$$

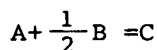
έκ δέ τής έξιώσεως (3.6)  $(a'-a)$ ,  $(\beta'-\beta)$  καί  $(\gamma'-\gamma)$  είναι έκαστον, τό αύτό πολλαπλάσιον τών αντίστοίχων στοιχειομετρικών συντελεστών  $-a$ ,  $-b$ ,  $c$ . Έπομένως:

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

Έάν, λοιπόν, προσδιορισθούν πειραματικώς τά  $a, \beta$  καί  $\gamma$ , ή έκφρασις διά τήν αντίθετον αντίδρασιν θά είναι σύμφωνος πρός τήν θερμοδυναμικήν, εάν τά  $a'$ ,  $\beta'$  καί  $\gamma'$  έπιλεγούν ώστε νά ικανοποιούν τήν έξιώσιν (3.10). Ή αντίστοιχος σχέσις μεταξύ τών σταθερών ταχύτητος καί τής σταθεράς ίσοροπίας είναι:

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

Έάν, επί παραδείγματι, έχωμεν τήν αντίδρασιν



ότε  $a=1$ ,  $b=\frac{1}{2}$ ,  $c=1$  καί προσδιορισθῆ, διά τήν αντίδρασιν πρός τήν πλευράν τοῦ προϊόντος C, ότι  $a=1$ ,  $\beta=1$ ,  $\gamma=0$ , τότε, έκ τής έξιώσεως (3.10) προκύπτει ότι αι έπιτρεπόμεναι έκφράσεις διά τήν αντίστροφον ταχύτητα αντιδράσεως θά είναι:

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

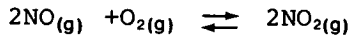
$$k_r [B]^{\frac{1}{2}} [C]$$

$$k_r [A]^{-1} [C]^2 \text{ κλπ.}$$

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

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

Ἐπί παραδείγματι, ἔστω ἡ ἀντίδρασις



Ἄρα:

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

Εὐρέθη πειραματικῶς ὅτι ἡ ταχύτης  $u_r$  εἶναι:

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

Ἐπομένως ἐκ τῆς ἐξισώσεως (3.9) ἔχομεν:

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

καί

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

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

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

Συνεπῶς ἡ  $u_f$  θά εἶναι

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

καί

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

ἀποτέλεσμα τό ὁποῖον εὐρέθη ἐν συμφωνίᾳ μετὰ τοῦ πειράματος.

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

ὀρθῶς διατυπώμεναι, δίδουν καί τήν ὀρθήν ἔκφρασιν τῆς ἰσορροπίας. Δηλαδή ἡ σταθερά ἰσορροπίας πρέπει νά ἰσοῦται μέ τόν λόγον τῶν σταθερῶν ταχυτήτων τῶν δύο ἀντιθέτων ἀντιδράσεων, αἱ ὁποῖαι συνιστοῦν τήν ἰσορροπία. Μεγάλη προσοχή πρέπει νά δοθῇ εἰς τήν διατύπωσιν τῶν σταθερῶν ταχύτητας ἀντιδράσεων μακράν τῆς ἰσορροπίας.

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

Δοθέντος ὅτι ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως εἶναι:

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

καθ' ὅσον

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

Ἐκ τῆς θερμοδυναμικῆς ἔχομεν:

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

εἴτε

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

Ἄρα:

$$u = u_f \left( 1 - e^{-\frac{s\Delta G}{RT}} \right) = u_f \left( e^{-\frac{s\Delta G}{RT}} - 1 \right) \quad (3.13)$$

Λίαν πλησίον τῆς ἰσορροπίας ἔχομεν  $\Delta G \ll RT$  καί ἄρα:

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

Παρατηροῦμεν λοιπόν ὅτι ὁ ἐκθέτης  $s$  πρέπει νά εἶναι θετι-  
κός (ἀκέραιος ἢ κλασματικός), διότι ἄλλως ἡ ταχύτης θά ἦτο  
θετική πρός τήν κατεύθυνσιν τῆς αὐξήσεως τῆς ἐλευθέρως ἐν-  
θαλπίας. Τοῦτο ὁμως θά εὐρίσκετο εἰς ἀντίθεσιν πρός τήν θερ-  
μοδυναμικήν.

Ἐπὶ τὰς ἀνωτέρω συνθήκας, ἦτοι πλησίον τῆς ἰσορροπίας,

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

### 3.2. Άρχή της μικροσκοπικής αντιστρεπτότητος

Κατά τήν ίσορροπίαν ή ταχύτης της αντίδρασεως προς τήν πλευράν τών προϊόντων,  $u_1$ , ίσοϋται προς τήν ταχύτητα αντίδρασεως προς τήν πλευράν τών αντιδρώντων,  $u_1$ . Επί παραδείγματι, είς τήν περίπτωσην αντίδρασεως πρώτης τάξεως, κατά τήν μετατροπήν τοϋ συστατικοϋ  $A$  είς  $C$  και αντίθετως



είς τήν ίσορροπίαν θά έχωμεν:

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

Άς υποθέσωμεν ότι υπάρχει και έτερος μηχανισμός αντίδρασεως, μέσω ενός ένδιαμέσου  $B$ ,

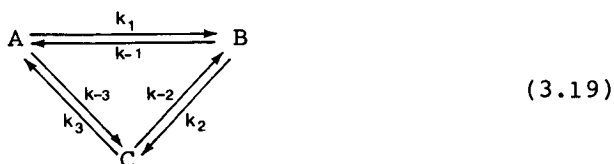


Είναι δυνατόν νά διατηρηθῆ ή ίσορροπία μεταξύ  $A$  και  $C$ , ώστε τό  $A$  νά μεταβῆ είς τό  $C$  διερχόμενον διά τοϋ ένδιαμέσου  $B$  αλλά τό  $C$  νά έπιστρέψῃ είς τό  $A$  άπ'εύθείας; Βεβαίως δυνατόμεθα νά διατηρήσωμεν σταθεράν συγκέντρωσιν τοϋ συστατικοϋ  $A$ , ήτοι:

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

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

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



καί ή όποία όδηγεϊ εύθέςως είς τήν σχέσιν

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

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

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

Έπομένως, αί 6 σταθεραί ταχύτητες του προηγουμένου σχήματος δέν είναι ανεξάρτητοι.

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

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

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

Η θερμοδυναμική δέν θέτει προσθέτους περιορισμούς, καί αί σταθεραί ίσορροπίας δύνανται να έκφρασθοϋν ώς:

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

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

Ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως εἶναι:

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

Εἰς τὴν ἰσορροπίαν θά ἔχωμεν:

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

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

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

Ἐκ τῶν τριῶν τούτων ἐξισώσεων λαμβάνομεν:

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

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

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

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

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



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

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

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

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

Καθ' όμοιον τρόπον:

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

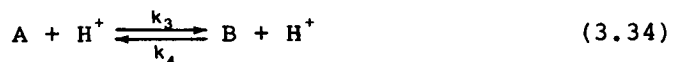
Διά συνδυασμοϋ τών έξισώσεων τούτων προκύπτει:

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

Γενικώς, λοιπόν, όταν είς δεδομένην αντίδρασιν ύπάρχουν δύο ή περισσότεροι τρόποι μεταβολής, πρέπει νά ίσχύη ή άρχή τής μικροσκοπικής άντιστρεπτότητας.

"Ας λάβωμεν έτερον παράδειγμα:

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



Ή κινητική έξίσωσις διά τόν σχηματισμόν τοϋ προϊόντος Β είναι:

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

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

καί επομένως ἔχομεν:

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

Ἄλλά τό ασύνηθες τοῦτο ἀποτελέσμα, κατά τό ὅποιον ἡ σταθερά ίσορροπίας ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς συγκεντρώσεως τοῦ  $H^+$ , δύναται νά ἐξηγηθῇ βάσει τῆς ἀρχῆς τῆς μικροσκοπικῆς ἀντιστρεπτότητας, ἡ ὁποία ἀπαιτεῖ ὅπως εἰς ἕκαστον, ἐπί μέρους, στάδιον ἔχομεν ἐπίσης ίσορροπίαν. Ἐπομένως εἰς τήν ίσορροπίαν ἰσχύει:

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

καί

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

Δι' ἀντικαταστάσεως τῶν ἐξισώσεων τούτων εἰς τήν προηγουμένην, εὐρίσκομεν ὅτι ὁ ὅρος τῆς συγκεντρώσεως τοῦ  $H^+$ , ὀρθῶς, δέν ἐμφανίζεται πλέον. Ἄρα:

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

Δηλαδή ὁ λόγος  $k_3/k_4$  εἶναι κατ' ἀνάγκην ἴσος πρὸς τόν λόγον  $k_1/k_2$ .

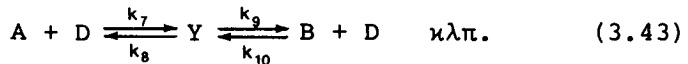
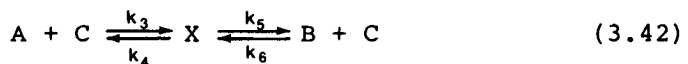
Εἰς ὠρισμένας ὁμως περιπτώσεις εἶναι δυνατόν νά ἔχωμεν λανθασμένα ἀποτελέσματα, ἐφ' ὅσον ἡ ἀρχή τῆς μικροσκοπικῆς ἀντιστρεπτότητας δέν ἐρμηνευθῇ ὀρθῶς. Ἐπί παραδείγματι διετυπώθη ἡ ἀποψις ὅτι αἱ σταθεραί ταχύτητος  $k_f, k_r$  (διὰ τὰς δύο ἀντιθέτους κατευθύνσεις) πρέπει νά ἐπηρεάζωνται κατά τόν αὐτόν τρόπον κατά τήν μεταβολήν τοῦ pH τοῦ διαλύματος ἢ τῆς διηλεκτρικῆς σταθερᾶς. Τοῦτο εἶναι ἀληθές, μόνον, ἐφ' ὅσον ἡ σταθερά ίσορροπίας εἶναι ἀνεξάρτητος τοῦ pH ἢ τῆς διηλεκτρικῆς σταθερᾶς.

Κατά τήν θεωρίαν τῆς μεταβατικῆς καταστάσεως ἡ ἐνεργός κατάστασις (ἐνεργόν σύμπλοκον) πρέπει νά εἶναι ἡ αὐτή κατ' ἀποτέλεσμα τῆς διευθύνσεως. Δηλαδή, βάσει τῆς θεωρίας τῆς μεταβατικῆς καταστάσεως ἡ πλέον πιθανή ἀτραπὸς τῆς ἀντιδράσε-

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

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

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



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

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

Συνεπῶς ἡ σταθερά ἰσοροπίας δέν ἐξαρτᾶται ἐκ τῶν διαφόρων καταλυομένων ὁδῶν, ἀλλ' ὑπάρχουν ὠρισμένοι περιορισμοὶ διὰ τὰς σταθεράς ταχύτητος.