

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 4

Συμφώνως προς τόν δεύτερον θερμοδυναμικόν νόμον εις έν σύστημα (άνοικτόν ή κλειστόν) έχομεν παραγωγήν έντροπίας, ήτοι:

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

όπου ή ισότης αναφέρεται εις άντιστρεπτήν μεταβολήν. Είς τό σύστημα τουτο έχομεν

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

όπου $d_e S$ είναι ή έντροπία τήν όποιάν λαμβάνει τό σύστημα και $d_i S$ ή παραγομένη έντός του συστήματος έντροπία. Είς κλειστόν σύστημα, $d_e S$ ίσοϋται προς dq/T . Δηλαδή ή έντροπία του συστήματος δύναται νά μεταβληθή κατά δύο τρόπους, είτε λόγω άνταλλαγής έντροπίας μετά του περιβάλλοντος, είτε λόγω παραγωγής έντροπίας έντός του συστήματος.

4.1. Μέθοδος Onsager

Η ταχύτης παραγωγής έντροπίας έντός του συστήματος δύναται νά γραφή ώς τό άθροισμα γινομένων τών γενικευμένων δυνάμεων, X_k , π.χ. πτώσις θερμοκρασίας, χημικόν δυναμικόν, και τών άντιστοιχων γενικευμένων ροών, J_k , μιās διεργασίας

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

όπου ή ισότης αναφέρεται εις τήν άντιστρεπτήν διεξαγωγήν αύ-

της. Έάν π.χ. X_i είναι η πίεσις της θερμοκρασίας, ή J_i θά είναι ή ροή ένεργείας (θερμότητος).

Πλησίον της ίσορροπίας, ύποθέτοντες ότι ή πίεσις X_i δέν είναι μεγάλη, ή σχέσις μεταξύ δυνάμεως και ροής είναι γραμμική. Τοιαύται σχέσεις περιλαμβάνουν έμπειρικούς νόμους, ώς π.χ. του Fick διά τήν διάχυσιν, ή Fourier διά τήν ροήν θερμότητος κλπ.

Αί γραμμικάί αύταί σχέσεις καλοϋνται φαινομενολογικάί και έκφράζονται διά της σχέσεως

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

όπου L_{ij} =φαινομενολογικοί συντελεσταί.

Είς τήν περίπτωσιν δύο ταυτοχρόνων μή άντιστρεπτών διεργασιών, δηλαδή είς συστήματα είς τά όποια δύο ή περισσότεραι δυνάμεις δροϋν ταυτοχρόνως, έχομεν δύο είδη ροής και αί φαινομενολογικάί σχέσεις είναι:

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

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

Δηλαδή ή ροή είναι ίση πρός τό άθροισμα όρων, έκαστος τών όποίων είναι ανάλογος της γενικευμένης δυνάμεως.

Ύπό του Onsager διατυποϋται ή έξής σχέσις μεταξύ τών φαινομενολογικών συντελεστών:

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

π.χ. $L_{21} = L_{12}$

Ή σχέσις αύτή βασίζεται επί της άρχής της μικροσκοπικής άντιστρεπτότητος.

Είς τήν σχέσιν

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

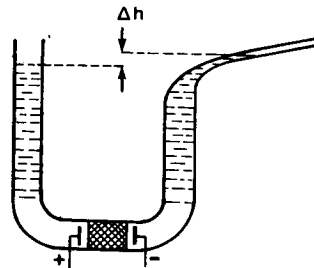
$$J_m = L_{21} X_e + L_{22} X_m$$

έάν J_e είναι ροή θερμότητας και J_m ροή ύλης, ή X_e είναι ή πτώσις τής θερμοκρασίας και X_m ή αντίστοιχος δύναμις διά τήν διάχυσιν, δηλαδή ή πτώσις τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ. Οἱ συντελεσταί L_{ij} ἔχουν ἀπλήν ἐρμηνείαν καθ' ὅσον δίδουν τήν ροήν τής ποσότητος, π.χ. J_e , συναρτήσει τής δυνάμεως ή ὁποία σχετίζεται μέ τήν πτώσιν τοῦ ἐντατικοῦ παράγοντος, X_e , ὁ ὁποῖος ἀντιστοιχεῖ εἰς τήν ποσότητα αὐτήν. Οἱ συντελεσταί L_{ij} ($i \neq j$) περιγράφουν τήν συμβολήν τῶν δύο ἐτέρων διεργασιῶν, ἤτοι δίδουν τήν ροήν τής ποσότητος τήν προκαλουμένην ἀπό τήν πτώσιν τοῦ ἐντατικοῦ παράγοντος, ὁ ὁποῖος δέν σχετίζεται κατά τρόπον ἀμεσον μετ' αὐτῆς. Εἰς τό ὡς ἄνω παράδειγμα ὁ συντελεστής L_{12} παριστᾷ τήν ἐπίδρασιν τής διαφορᾶς χημικοῦ δυναμικοῦ X_m ἐπί τής ροῆς θερμότητος J_e και ὁ συντελεστής L_{21} παριστᾷ τήν ἐπίδρασιν τής διαφορᾶς θερμοκρασίας X_e ἐπί τής ροῆς ὕλης J_m .

Διά $L_{ij} = 0$ ἔχομεν ἀπουσίαν συζεύξεως μεταξὺ τῶν δύο διεργασιῶν και ή δύναμις X_i δέν δύναται νά προκαλέσῃ ροήν J_j . Ἐάν $L_{ij} = 0$, προκύπτει ἐκ τής σχέσεως Onsager: $L_{ji} = 0$.

Διά τήν καλυτέραν κατανόησιν τῶν ἀνωτέρω, ἄς ἀναφερθῶμεν εἰς τήν περίπτωσιν τῶν ἠλεκτροκινητικῶν φαινομένων.

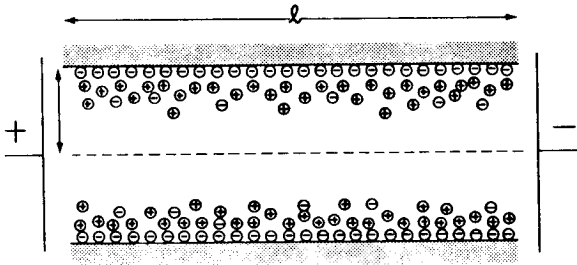
Εἶναι γνωστόν ὅτι μέρος τής μεταξὺ δύο φάσεων δημιουργουμένης διπλῆς στιβάδος δέν εἶναι σταθερῶς προσηρημένον εἰς αὐτήν, ἀλλ' εἶναι εὐκίνητον (διάχυτον). Ἡ ὕπαρξις τής διπλῆς στιβάδος ἔχει ὡς συνέπειαν τήν ἐμφάνισιν τεσσάρων ἠλεκτροκινητικῶν φαινομένων. θεωρήσωμεν διά τήν ἀπλότητα τό σχῆμα (4.1).



Σχ. 4.1.

Τό δοχεῖον, τό ὁποῖον ἔχει πορώδες διάφραγμα ἐκ χαλαζίου, πληροῦται δι' ὕδατος. Ἐάν ἐφαρμοσθῇ μεταξὺ τῶν ἠλεκτροδίων μία διαφορά δυναμικοῦ, παρατηρεῖται ροή ὕδατος πρός τό διαμέρισμα τής καθόδου. Εἰς τήν περίπτωσιν χαλαζίου και ὕδατος τό διάχυτον (εὐκίνητον) μέρος τής διπλῆς στιβάδος εἶναι θετικῶς

φορτισμένον ὡς δεικνύεται εἰς τὸ σχῆμα (4.2).



Σχ. 4.2.

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

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

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

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

Βάσει τῆς ἀρχῆς Onsager, ἔχομεν:

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

Δυνάμεθα ἤδη νά ὀρίσωμεν τὰ κάτωθι ἠλεκτροκινητικὰ φαινόμενα:

1) Ἠλεκτροωσμωτική ροὴ ἢ ἠλεκτροώσμωσις:

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

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

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

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

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

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

3) Δυναμικόν ροῆς: 'Εάν $I=0$, τότε

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

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

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

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

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

'Εφ' ὅσον ἰσχύη ἡ σχέσις τοῦ Onsager

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

ἔπεται ὅτι:

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

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

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

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

Δι' ἕκαστον ὠσωματικόν φαινόμενον ἔχομεν καί ἀντίστοιχον φαινόμενον ροῆς.

Αι τέσσαρες αúται άλληλεπιδράσεις δύνανται νά μετρηθοῦν άνεξαρτήτως άλλήλων. Τό δυναμικόν εἰς τήν διαχωριστικήν γραμμήν, μεταξύ τοῦ σταθεροῦ καί εύκινήτου μέρους τῆς διπλῆς στιβάδος, άποτελεῖ τό ζήτα-δυναμικόν (ζ-δυναμικόν). Ἄλλά τό φορτίον τοῦ εύκινήτου μέρους τῆς διπλῆς στιβάδος, δ, έξαρτᾶται έκ τοῦ ζ-δυναμικοῦ καί, συνεπῶς, τό μέγεθος ὄλων τῶν ήλεκτροκινητικῶν φαινομένων έξαρτᾶται έκ τοῦ ζ-δυναμικοῦ.

4.2. Παραγωγή έντροπίας καί στάσιμος κατάστασις

Ἡ έννοια τῆς παραγωγῆς έντροπίας εἰς έν σύστημα, εἰς τό ὁποῖον λαμβάνει χώραν μή άντιστρεπτή διεργασία, έχει ίδιαι-τέραν σημασίαν εἰς τάς χημικάς άντιδράσεις. Θεωρήσωμεν πρός τοῦτο κλειστόν σύστημα ὑπό σταθεράν Ρ καί Τ καθ' ὄλην τήν έκτασιν αὐτοῦ καί εἰς τό ὁποῖον λαμβάνει χώραν μή άντιστρεπτή χημική άντίδρασις. Συμφώνως πρός τήν έξίωσιν Gibbs έχομεν:

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

Ἄλλ' ίσχύει:

$$dS = d_e S + d_i S$$

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

καθ' ὅσον ἡ θερμότης μεταφέρεται εἰς τό σύστημα ίσοθέρμως καί άντιστρεπτῶς. Ἄρα:

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

Λαμβάνοντες ὑπ' ὄψιν τήν μεταβλητήν προόδου τῆς άντιδράσεως, ξ , ὀριζομένην ὑπό τῆς σχέσεως

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

θά έχομεν:

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

ὅπου ν_i οἱ στοιχειομετρικοί συντελεσταί τῆς έξισώσεως τῆς άντιδράσεως.

Ἡ χημικὴ συγγένεια ὀρίζεται ὑπὸ τῆς σχέσεως

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

καὶ ἄρα:

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

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

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

ὅπου θ ἡ ταχύτης παραγωγῆς ἐντροπίας κατὰ μονάδα ὄγκου.

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

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

καὶ ἡ γενικευμένη δύναμις X εἶναι ἡ χημικὴ συγγένεια A .

Εἰς τὴν ἰσορροπίαν ἡ ταχύτης παραγωγῆς ἐντροπίας $\dot{S}=0$, ἐνῶ εἰς τὴν στάσιμον κατάστασιν ἡ ταχύτης παραγωγῆς ἐντροπίας ἔχει τὴν ἐλαχίστην τιμὴν, ὑπὸ ὠρισμένας περιοριστικὰς συνθήκας.

Θεωρήσωμεν ὑγράς φάσεις, I καὶ II, αἱ ὁποῖαι εὐρίσκονται εἰς διάφοραν θερμοκρασίαν. Ἐστω J_e ἡ ροή ἐνεργείας μεταξὺ τῶν δύο φάσεων καὶ J_m ἡ ροή ὕλης. Ἡ περιοριστικὴ συνθήκη εἶναι ὅτι αἱ θερμοκρασίαι τῶν δύο φάσεων παραμένουν σταθεραὶ καὶ δέν ὑπάρχει ροή ὕλης μεταξὺ συστήματος καὶ περιβάλλοντος. Αἱ φαινομενολογικαὶ σχέσεις, κατὰ ταῦτα, εἶναι:

$$J_e = L_{11} X_e + L_{12} X_m \quad (4.24)$$

$$J_m = L_{21} X_e + L_{22} X_m \quad (4.25)$$

Ἡ ταχύτης παραγωγῆς ἐντροπίας εἶναι:

$$\frac{d_i S}{dt} = J_e X_e + J_m X_m > 0 \quad (4.26)$$

Ἄρα, βάσει τῶν ἐξισώσεων (4.24), (4.25), ἔχομεν:

$$\frac{d_i S}{dt} = L_{11} X_e^2 + 2L_{21} X_e X_m + L_{22} X_m^2 > 0 \quad (4.27)$$

καθ' ὅσον

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

Ἐάν λάβωμεν τήν παράγωγον τῆς ἐξισώσεως αὐτῆς, ὡς πρός X_m , ὑπό X_e σταθερόν, εὐρίσκομεν:

$$\frac{\partial}{\partial X_m} \left(\frac{d_i S}{dt} \right) = 2(L_{21} X_e + L_{22} X_m) = 2J_m \quad (4.28)$$

Διά δεδομένην τιμήν X_e , ἡ $\frac{d_i S}{dt}$ εἶναι ἐλαχίστη (ἐκ τῆς ἐξισώσεως (4.28) ὁ L_{22} πρέπει νά εἶναι θετικός καί τοῦτο ἀποκλείει τήν δυνατότητα ὑπάρξεως μεγίστου) διά τιμᾶς τοῦ X_m καθοριζομένης ὑπό τῆς σχέσεως

$$L_{21} X_e + L_{22} X_m = 0 \quad (4.29)$$

Ἐκ τῆς σχέσεως (4.25) προκύπτει ὅτι εἰς τήν περίπτωσιν αὐτήν $J_m = 0$. Συνεπῶς ἡ ταχύτης παραγωγῆς ἐντροπίας εἶναι ἐλαχίστη ὅταν ἡ διεργασία J_m φθάνη εἰς πέρας, $J_m = 0$. Αἱ συνθήκαι αὐταί, ἤτοι σταθερά δεδομένη τιμή τοῦ X_e καί $J_m = 0$, χαρακτηρίζουν τήν στάσιμον κατάστασιν κατὰ τήν ὁποίαν ἔχομεν ροήν θερμότητος μεταξύ τῶν δύο φάσεων, ἀλλ' ὄχι ὕλης.

Ἡ ἐλαχίστη τιμή τῆς $d_i S/dt$ εἶναι μηδενική καί ἀντιστοιχεῖ εἰς τήν ἔλλειψιν ροῆς ὕλης καί ἐνεργείας ($X_e = 0$, $X_m = 0$), ἡ ὁποία ἀντιστοιχεῖ εἰς τήν ἰσορροπίαν. Ἐπομένως ἡ κατάστασις ἰσορροπίας εἶναι μία ὀριακή περίπτωσις τῆς στασίμου καταστάσεως.

Εἰς τήν στάσιμον κατάστασιν αἱ μακροσκοπικαί παράμετροι, ὡς π.χ. T, P , σύνθεσις, ἔχουν τιμᾶς χρονικῶς ἀμεταβλήτους, μολονότι αὐταί εἶναι τοπικῶς διάφοροι. Αἱ μεταβληταί T καί S ὀρίζονται βεβαίως μόνον ἐπί συστημάτων ἐν ἰσορροπίᾳ.

Θεωρήσωμεν δύο ἀποθήκας θερμότητος εἰς T_1 καί T_2 ($T_2 > T_1$) ἐν ἐπαφῇ μέ μεταλλικήν ράβδον κατὰ μήκος τῆς ὁποίας ἔχομεν ροήν θερμότητος.

Ἡ ταχύτης παραγωγῆς ἐντροπίας τοῦ συστήματος εἶναι:

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{d}{dt} \left(q \frac{\Delta T}{T^2} \right) \quad (4.30)$$

ἐάν ἡ ΔT εἶναι μικρά.

Παρομοίαν περίπτωσιν ἔχομεν εἰς χημικὰς ἀντιδράσεις εἰς ρέοντα συστήματα, εἰς τὰ ὅποια ἡ συγκέντρωσις διαφέρει ἀπὸ θέσεως εἰς θέσιν, ἀλλὰ εἶναι σταθερά μετὰ τοῦ χρόνου.

Εἰς κλειστά συστήματα εἰς τὰ ὅποια λαμβάνει χώραν ἡ χημικὴ ἀντίδρασις, ὡς π.χ. ἀντίδρασις ἐν διαλύματι εἰς κλειστόν δοχεῖον, ἔχομεν ὁμοιογενές σύστημα εἰς ὁμοιομόρφους καὶ σταθεράς P, T. Εἰς τὴν γλῶσσαν τοῦ Onsager ἡ "ροή" εἶναι πρὸς τὴν κατεύθυνσιν τῆς χημικῆς ἰσορροπίας καὶ λαμβάνει χώραν εἰς συντεταγμένας συνθέσεως καὶ ὄχι χωρικὰς τοιαύτας.

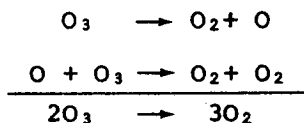
Συνεπῶς, εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν πολυπλόκων χημικῶν ἀντιδράσεων, ἡ στάσιμος κατάστασις χαρακτηρίζεται ἀπὸ τὴν σταθερότητα τῆς συγκεντρώσεως τῶν ἐνδιαμέσων προϊόντων. Τοῦτο ἐξετάζεται λεπτομερέστερον ἐν συνεχείᾳ.

4.3. Στάσιμος κατάστασις εἰς χημικὰς ἀντιδράσεις

Ἀντιδράσεις μετὰξὺ σταθερῶν μορίων λαμβάνουσαι χώραν εἰς ἓν στάδιον εἶναι μᾶλλον σπάνιαι. Τοῦτο εἶναι φυσικὸν ἐφ' ὅσον ἡ ἀντίδρασις ἀπαιτεῖ ἀνακατατάξεις εἰς τοὺς δεσμούς τῶν μορίων. Τοῦτο σημαίνει ὅτι αἱ ἀντιδράσεις αὐτῶν δέν εἶναι στοιχειώδεις ἀλλ' ἀπαιτοῦν τὴν ὑπαρξιν διαδοχικῶν ἐνδιαμέσων ἀντιδράσεων, τῶν ὁποίων τὰ ἀντιδρώντα καὶ προϊόντα εἶναι, εἰς πολλὰς περιπτώσεις, λίαν ἐνεργὰ ἐνδιάμεσα συστατικά, τὰ ὅποια καλοῦνται καὶ ἐνεργὰ κέντρα. Τὰ ἐνεργὰ κέντρα δύνανται νὰ εἶναι διαφόρων χημικῶν μορφῶν: ἐλεύθεραι ρίζαι, ἰόντα, ἄτομα, σύμπλοκα εἰς ὁμογενῆ διαλύματα, σύμπλοκα ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας, σύμπλοκα μετὰ τῶν ἐνζύμων κλπ.

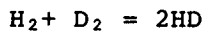
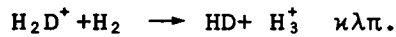
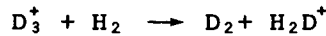
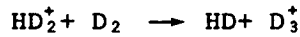
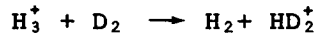
Ἐάν τὸ ἐνεργὸν κέντρον ἀναπαράγεται (ὄχι κατ' ἀνάγκην τὸ ἴδιον) κατὰ τὰ διάφορα ἐνδιάμεσα στάδια τῆς ἀντιδράσεως, προκύπτει, ἐξ ἐνός ἐνεργοῦ κέντρου, ἕνας μεγάλος ἀριθμὸς μορίων τοῦ προϊόντος.

Εἶναι δυνατόν ὅμως τὸ ἐνεργὸν κέντρον νὰ μὴ ἀναπαράγεται κατὰ τὰ ἐνδιάμεσα στάδια. Παράδειγμα ἐνεργοῦ κέντρου μὴ ἀναπαραγομένου δίδει ἡ ἀντίδρασις, εἰς ἀέριον φάσιν.



Είς τό παράδειγμα τό ενεργόν κέντρον εἶναι τό άτομον τοῦ ὀ-
ξυδόνου.

Παράδειγμα ενεργοῦ κέντρου τό ὁποῖον ἀναπαράγεται (ὄχι
τό ἴδιον) δίδουν αἱ ἀντιδράσεις:



Τά ενεργά κέντρα εἶναι H_3^{\dagger} , HD_2^{\dagger} , $\text{H}_2\text{D}^{\dagger}$, D_3^{\dagger} .

Ἐντιδράσεις τοῦ τύπου αὐτοῦ, κατά τὰς ὁποίας τά ενεργά
κέντρα δημιουργοῦνται ἐντός τοῦ συστήματος καί ἔχουν περιο-
ρισμένην ὕπαρξιν, καλοῦνται ἀλυσωταί ἀντιδράσεις. Δυνάμεθα νά
μελετήσωμεν τὰς ἀντιδράσεις αὐτάς ἐκκινοῦντες ἐκ τῆς αὐτῆς
κεντρικῆς ἰδέας.

Θεωρήσωμεν τήν γνωστήν ἤδη διαδοχικήν ἀντίδρασιν πρῶ-
της τάξεως



Διά $t=0$ ἡ ἀρχική συγκέντρωσις ἐστω $[\text{A}_0]$, καί $[\text{B}_0]=[\text{C}_0]=0$.

Αἱ διαφορικαί ἐξισώσεις τοῦ συστήματος εἶναι:

$$\frac{dx}{dt} = -k_1x, \quad \frac{dy}{dt} = k_1x - k_2y, \quad \frac{dz}{dt} = k_2y \quad (4.32)$$

$$\text{ὅπου } x = [\text{A}]/[\text{A}_0], \quad y = [\text{B}]/[\text{A}_0], \quad z = [\text{C}]/[\text{A}_0]. \quad (4.33)$$

Βάσει τῶν προηγουμένων ἔχομεν:

$$x = e^{-k_1t} \quad (4.34)$$

$$y = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1t} - e^{-k_2t}) \quad (4.35)$$

$$z = 1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2t} \quad (4.36)$$

Έκ τῆς ἐξισώσεως (4.32) εἶναι προφανές ὅτι:

$$\frac{dx}{dt} + \frac{dy}{dt} + \frac{dz}{dt} = 0 \quad (4.37)$$

$$\eta \quad x+y+z=1 \quad (4.38)$$

Ἄς ὑποθέσωμεν ἤδη ὅτι τὸ Β δέν εἶναι ἕν κανονικόν ἐν - διάμεσον προῖόν, ἀλλά ἕν λίαν ἐνεργόν κέντρον. Κινητικῶς τοῦτο σημαίνει ὅτι $k_2 \gg k_1$. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν αἱ ἐξι - σώσεις (4.34, 4.35, 4.36), καθίστανται:

$$x=e^{-k_1 t}, \quad y=\frac{k_1}{k_2} e^{-k_1 t}, \quad z=1-e^{-k_1 t} \quad (4.39)$$

Βάσει τῶν ἀνωτέρω καὶ τῶν ἤδη γνωστῶν ἰσχύει: διὰ $k_2 \gg k_1$, $t_m \rightarrow 0$ καὶ $y_m \rightarrow 0$.

Ἄρα ὁ ἀπαιτούμενος χρόνος ἵνα τὸ Β φθάσῃ τὴν μεγίστην, ἀλλ' ἐξαιρετικῶς μικράν συγκέντρωσιν, ($y_m \rightarrow 0$) εἶναι ἐξαιρετι - κῶς μικρός, $t_m \rightarrow 0$. Τὸ σημεῖον καμπῆς τοῦ C μετατίθεται εἰς τὴν ἀρχὴν τῶν ἀξόνων. Αἱ ἐξισώσεις (4.39) εἶναι λύσεις δύο διαφορικῶν ἐξισώσεων καὶ μιᾶς ἀλγεβρικῆς:

$$-\frac{dx}{dt}=k_1 x, \quad k_1 x - k_2 y = 0, \quad \frac{dz}{dt}=k_2 y \quad (4.40)$$

Ἄλλά, διὰ τὴν δεδομένην αὐτὴν περίπτωσιν, ἡ ἀλγεβρική ἐξί - σωσις σημαίνει,

$$\frac{dy}{dt}=0 \quad (4.41)$$

Ἡ σχέσηις αὐτὴ εἶναι ἡ ἀναλυτικὴ ἔκφρασις τῆς προσεγγιστι - κῆς μεθόδου τῆς στασίμου καταστάσεως.

Ἡ προσεγγιστικὴ σχέσηις τῆς στασίμου καταστάσεως δύνα - ται νά θεωρηθῇ ὡς μία λίαν χρήσιμος μέθοδος ἀντιμετωπίσεως πολλῶν προβλημάτων ἀντιδράσεων τῆς χημικῆς κινητικῆς. Ἐφ' ὅ - σον τὸ ἐνεργόν κέντρον συνεχῶς δημιουργεῖται καὶ καταναλί - σκεται, ἀναμένεται ὅτι μετὰ χρόνον μικρόν, ἐν σχέσει πρὸς τὸν ὀλικόν χρόνον τῆς ἀντιδράσεως, θά ἀποκατασταθῇ στάσιμος κατάστασις, κατὰ τὴν ὁποίαν ἡ συγκέντρωσις τοῦ ἐνεργοῦ κέν - τρου εἶναι περίπου σταθερά, καὶ εἰς τὴν σχέσιν

$$\frac{dy}{dt} = k_1x - k_2y \Rightarrow k_2y = k_1x - \frac{dy}{dt} \quad (4.42)$$

δύναται νά τεθῆ dy/dt ἴσον πρὸς μηδέν.

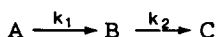
Ἐφ' ὅσον $dy/dt=0$ προκύπτει ὅτι:

$$\frac{dx}{dt} = - \frac{dz}{dt} \quad (4.43)$$

Ἡ προσεγγιστικὴ σχέσηις τῆς στασίμου καταστάσεως ἰσχύει μετὰ χρόνον $t \gg 1/k_2$, ὅτε ἔχομεν:

$$e^{-k_1 t} \gg e^{-k_2 t} \quad (4.44)$$

καί ὁ ὁποῖος ἀπαιτεῖται διὰ τὴν ἀποκατάστασιν τῆς συγκεντρώσεως B^* τῆς στασίμου καταστάσεως. Τοῦτο καθίσταται σαφές διὰ τῶν ἀκολούθων σχέσεων: Ἔστω πάλιν ἡ ἀντίδρασις



Ἄς ὑποθέσωμεν ὅτι ἡ συγκεντρώσις τοῦ B διαφέρει τῆς συγκεντρώσεως B^* εἰς τὴν στάσιμον κατάστασιν κατὰ τὸ ποσοστὸν ϵ . Ἦτοι:

$$[B] = [B^*] (1 + \epsilon) \quad (4.45)$$

Τὸ ϵ δηλαδὴ παριστᾷ τὸ ποσοστὸν τῆς ἀποκλίσεως τῆς συγκεντρώσεως τοῦ ἐνεργοῦ κέντρου ἐκ τῆς τιμῆς αὐτοῦ εἰς τὴν στάσιμον κατάστασιν.

Ἐχομεν
$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \quad (4.46)$$

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (4.45) προκύπτει

$$\frac{d[B]}{dt} = [B^*] \frac{d\epsilon}{dt} + \frac{d[B^*]}{dt} (1 + \epsilon) \quad (4.47)$$

Εἰς τὴν στάσιμον κατάστασιν ἔχομεν:

$$[B^*] = \frac{k_1}{k_2} [A] \quad (4.48)$$

Ἄρα:

$$\frac{d[B^*]}{dt} = \frac{k_1}{k_2} \frac{d[A]}{dt} \quad (4.49)$$

Άλλά

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \quad (4.50)$$

Επομένως:

$$\frac{d[B^*]}{dt} = -\frac{k_1^2}{k_2} [A] \quad (4.51)$$

Εξισώνοντας τό δεξιόν μέρος τών εξισώσεων (4.46) καί (4.47) καί αντικαθιστώντες τάς τιμάς τών B^* καί dB^*/dt λαμβάνομεν:

$$\begin{aligned} [B^*] \frac{d\varepsilon}{dt} + \varepsilon \frac{d[B^*]}{dt} + \frac{d[B^*]}{dt} &= k_1[A] - k_2[B] = k_2[B^*] - k_2[B] = \\ &= -k_2[B^*]\varepsilon \end{aligned} \quad (4.52)$$

Διαιρούντες διά B^* καί τροποποιούντες τήν εξίσωσιν θά έχω - μεν:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} + \varepsilon \left(\frac{1}{[B^*]} \frac{d[B^*]}{dt} + k_2 \right) + \frac{1}{[B^*]} \frac{d[B^*]}{dt} = 0 \quad (4.53)$$

εἶτε

$$\frac{d\varepsilon}{dt} + (k_2 - k_1)\varepsilon - k_1 = 0 \quad (4.54)$$

Ἡ σχέσηισ αὐτή γράφεται:

$$d\varepsilon + (k_2 - k_1)\varepsilon dt = k_1 dt \quad (4.55)$$

Διά πολλαπλασιασμοῦ ἐπί $e^{(k_2 - k_1)t}$ λαμβάνομεν:

$$d(\varepsilon e^{(k_2 - k_1)t}) = k_1 e^{(k_2 - k_1)t} dt = \frac{k_1}{k_2 - k_1} d(e^{(k_2 - k_1)t}) \quad (4.56)$$

θέτοντες $K = k_1/k_2$ καί $\tau = k_2 t$ θά έχωμεν:

$$d(\varepsilon e^{(1-K)\tau}) = \frac{K}{1-K} d(e^{(1-K)\tau}) \quad (4.57)$$

Ἡ ολοκλήρωσις, ὑπό ἀρχικὰς συνθήκας $\varepsilon = -1$ διά $t = 0$ δίδει:

$$\varepsilon = -\frac{1}{K-1} (K - e^{(K-1)\tau}) \quad (4.58)$$

Ἐφ' ὅσον τό B ἐθεωρήθη ὡς ἐνεργόν κέντρον πρέπει $K = k_1/k_2 \ll 1$.

Ἐπὶ τὰς συνθήκας αὐτάς, δι' ἐπαρκῶς μεγάλο χρονικόν διάστημα, λαμβάνομεν:

$$\varepsilon = \frac{K}{1-K} \quad (4.59)$$

εἴτε

 $\varepsilon \approx K$

(4.60)

Ἐπομένως ἡ προσέγγισις εἶναι ἱκανοποιητική, ἐάν ὁ λόγος τῶν σταθερῶν ταχυτήτων εἶναι μικρός, ὅτε καί τό ε , τό ὀποῖον ἀποτελεῖ μέτρον τοῦ σφάλματος εἰς τήν χρησιμοποιηθεῖσαν προσεγγιστικὴν μέθοδον τῆς στασίμου καταστάσεως, ἰσοῦται πρὸς τόν λόγον k_1/k_2 .

Διὰ $\tau=1$, $t=1/k_2$. Ὁ χρόνος αὐτός t εἶναι ὁ χρόνος ἀποκαταστάσεως καί ἰσοῦται πρὸς τήν μέσην διάρκειαν ζωῆς τοῦ ἐνεργοῦ κέντρου. Ἡ γενικὴ σχέσις (4.41) διὰ τήν στάσιμον κατάστασιν ἰσχύει, εἰς τὰς ἀλυσωτάς ἀντιδράσεις, δι' ἕκαστον ἐνεργόν κέντρον.