

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 5

5.1. Άλυσωταί αντίδρασεις

Μία άλυσωτή αντίδρασις συνίσταται εκ σειράς διαδοχικών αντιδράσεων, εις τας οποίας σχηματίζονται ένδιάμεσα ένεργά κέντρα (είδη) τά όποια δύνανται νά είναι διαφόρων χημικών μορφών ως π.χ. ένεργόν άτομον, έλευθέρα ρίζα κλπ. ιδίοντα, δι' αντιδράσεως μετά των μορίων, τά προΐόντα καί έτερον ένεργόν κέντρον. Κατ' αυτόν τόν τρόπον διατηρεΐται τό ένεργόν κέντρον τό όποϊον δύναται νά προκαλέση μίαν άλυσον αντιδράσεων. Διά τοϋτο τά ένεργά κέντρα χαρακτηρίζονται ως φορεΐς άλύσεως. Ή άλυσωτή αντίδρασις συνήθως διακόπτεται όταν έν ένεργόν κέντρον συγκρούεται μεθ' ενός άλλου ατόμου ή ρίζης πρός σχηματισμόν ούδετέρου μορίου.

Εις τας άλυσωτάς αντιδράσεις έχομεν τρεις βασικάς διεργασίας:

α) Έναυσις αντίδράσεως. Σχηματίζονται ένεργά κέντρα (ρίζαι, άτομα, ίόντα κλπ.) διά χημικής αντίδράσεως, θερμικής διασπάσεως ή άπορροφήσεως ακτινοβολίας.

β) Πρόδος αντίδράσεως. Τά αντιδρώντα μόρια μετατρέπονται εις προΐόντα χωρίς μεταβολήν εις τόν αριθμόν των ένεργών κέντρων. Άπλως έχομεν μεταβολήν εις τό είδος τούτων.

γ) Περάτωσις αντίδράσεως. Τά ένεργά κέντρα συνευοϋνται πρός σχηματισμόν κανονικών μορίων. Έκ πρώτης όψεως αναμένεται ότι τό στάδιον τοϋτο λαμβάνει χώραν εύκόλως, λόγω τής τάσεως

αὐτῶν πρὸς σχηματισμὸν κανονικῶν μορίων. Τοῦτο ὅμως δέν συμβαίνει, καθ' ὅσον ἡ ἀντίδρασις αὐτῶν εἶναι λίαν ἐξώθερος καὶ ὡς ἐκ τούτου ἀπαιτεῖται ἡ παρουσία τρίτου σώματος διὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τῆς ἐνεργείας αὐτῆς.

Αἱ ἀλυσωταὶ ἀντιδράσεις διακρίνονται εἰς στασίμους καὶ διακλαδιζομένας, ἀναλόγως εἰς δημιουργοῦνται ἕνας ἢ περισσότεροι φορεῖς ἀλύσεως δι' ἕκαστον ἀντιδρῶντα φορέα. Ἐάν δηλαδή ὁ φορεὺς προκαλῆ τὴν δημιουργίαν περισσοτέρων τοῦ ἐνόςφορέων, τότε ὁ ἀριθμὸς τούτων αὐξάνει κατὰ γεωμετρικὴν πρόοδον.

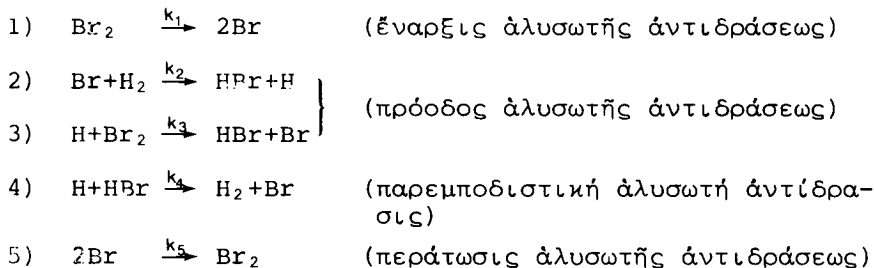
Θεωρήσωμεν τὴν ἀντίδρασιν



ἢ ὁποία εὐρέθη ὅτι ἀκολουθεῖ κινητικῶς τὴν ἐξῆς ἐξίσωσιν:

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1+k' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}} \quad (5.2)$$

ὅπου k καὶ $k' =$ σταθεραί. Ἡ τελευταία, ἔχουσα τιμὴν 0,116 εἰς 25°C καὶ 0,122 εἰς 300°C, δύναται νὰ θεωρηθῆ ὡς ἀνεξάρτητος τῆς θερμοκρασίας. Ἡ σχέσηις δεικνύει ὅτι ἡ ταχύτης παρεμποδίζεται ἐκ τοῦ προϊόντος HBr. Ὁ προταθεὶς μηχανισμὸς εἶναι:



Ἡ ἀντίδρασις ἀρχεται διὰ τῶν ἀτόμων βρωμίου, λόγφ θερμικῆς διασπάσεως $\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{Br}$. Τὰ ἄτομα τοῦ βρωμίου καὶ τοῦ ὑδρογόνου καταναλίσκονται καὶ ἀναγεννῶνται, ὑπὸ σύγχρονον σχηματισμὸν τοῦ προϊόντος, κατὰ κυκλικὸν τρόπον, διὰ τῶν σταδίων 2 καὶ 3 καὶ ὡς ἐκ τούτου εἶναι φορεῖς ἀλύσεως. Εἰς τὰ στάδια αὐτά, ἐφαρμόζομεν τὴν ἀρχὴν τῆς στασίμου καταστάσεως, καθ' ὅσον

ή συγκέντρωσις τῶν ἐνεργῶν κέντρων παραμένει σταθερά. Τό στάδιον (4) ἀποτελεῖ χαρακτηριστικόν παράδειγμα παρεμποδίσεως λόγω ἀναστολῆς τῆς δημιουργίας τοῦ προϊόντος τῆς ἀλυσωτῆς ἀντιδράσεως. Εἰς τό στάδιον (5) ἀπομακρύνονται τὰ ἐνεργά ἐνδιάμεσα εἶδη.

Ἡ συνθήκη τῆς στασίμου καταστάσεως διὰ τήν συγκέντρωσιν τῶν ἀτόμων βρωμίου καί ὑδρογόνου εἶναι:

$$\alpha) \quad \frac{d[\text{Br}]}{dt} = k_1 [\text{Br}_2] - k_2 [\text{Br}] [\text{H}_2] + k_3 [\text{Br}_2] [\text{H}] + k_4 [\text{H}] [\text{HBr}] - k_5 [\text{Br}]^2 = 0 \quad (5.3)$$

$$\beta) \quad \frac{d[\text{H}]}{dt} = k_2 [\text{Br}] [\text{H}_2] - k_3 [\text{Br}_2] [\text{H}] - k_4 [\text{H}] [\text{HBr}] = 0 \quad (5.4)$$

Ἐκ τῆς (β) ἔχομεν:

$$\gamma) \quad [\text{H}] = \frac{k_2 [\text{Br}] [\text{H}_2]}{k_3 [\text{Br}_2] + k_4 [\text{HBr}]} \quad (5.5)$$

Διά προσθέσεως τῶν (α) καί (β) λαμβάνομεν:

$$0 = k_1 [\text{Br}_2] - k_5 [\text{Br}]^2 \quad (5.6)$$

εἴτε

$$\delta) \quad [\text{Br}] = \left[\frac{k_1 [\text{Br}_2]}{k_5} \right]^{1/2} \quad (5.7)$$

ἢ ὁποία εἶναι ἀπλῶς ἡ ἔκφρασις τῆς ἰσορροπίας διασπάσεως τῶν μορίων τοῦ βρωμίου.

Θέτοντες τήν τιμήν $[\text{Br}]$ ἐκ τῆς ἐξισώσεως (δ) εἰς τήν (γ) λαμβάνομεν τήν $[\text{H}]$ συναρτήσκει τῶν συγκεντρώσεων τῶν σταθερῶν μορίων H_2 , Br_2 καί HBr :

$$\epsilon) \quad [\text{H}] = \frac{k_2 (k_1/k_5)^{1/2} [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2}}{k_3 [\text{Br}_2] + k_4 [\text{HBr}]} \quad (5.8)$$

$$\text{Ἐπειδὴ} \quad \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_2 [\text{Br}] [\text{H}_2] + k_3 [\text{H}] [\text{Br}_2] - k_4 [\text{H}] [\text{HBr}] \quad (5.9)$$

καθ' ὅσον τό HBr δημιουργεῖται κατὰ τὰ στάδια (2) καί (3) καί καταναλίσκεται κατὰ τό στάδιον (4), ἔπεται ὅτι, βάσει τῶν (ε) καί (δ), θά ἔχωμεν:

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{2(k_1/k_5)^{1/2} k_2 [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2}}{[\text{Br}_2] + \frac{k_4}{k_3} [\text{HBr}]} \quad (5.10)$$

Ἡ προηγούμενη ἐξίσωσις δύναται νά γραφῆ:

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{2(k_1/k_5)^{1/2} k_2 [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + \frac{k_4}{k_3} \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}} \quad (5.11)$$

ἡ ὁποία εἶναι παρομοία τῆς εὐρεθείσης πειραματικῶς ἐξισώσεως

$$(5.2) \quad \text{μέ} \quad k = 2k_2 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} \quad \text{καί} \quad k' = \frac{k_4}{k_3} \approx 0,1$$

Διά $t=0$, $[\text{HBr}]=0$

ἄρα:

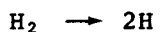
$$\left[\frac{d[\text{HBr}]}{dt} \right]_{t=0} = 2 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} k_2 [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2} \quad (5.12)$$

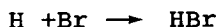
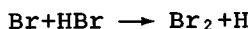
ἡ ὁποία εἶναι 3/2 τάξεως. Ὁ παράγων $[\text{Br}_2]^{1/2}$ προκύπτει προφανῶς ἐκ τῆς ἰσορροπίας μεταξύ ἀτόμων καί μορίων τοῦ βρωμίου, ἐνῶ ἡ ὑπαρξις εἰς τόν παρανομαστήν τῆς συγκεντρώσεως τοῦ HBr ὑποδηλοῖ παρεμποδιστικὴν δρᾶσιν τούτου.

Ἡ συγκέντρωσις ἰσορροπίας τῶν ἀτόμων τοῦ βρωμίου εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς παρουσίας ἢ μὴ ὑδρογόνου, καθ' ὅσον εἰς τὴν ἐξίσωσιν (δ) ὁ λόγος k_1/k_5 εἶναι ἀπλῶς ἡ σταθερὰ ἰσορροπίας διὰ τὴν διάσπασιν $\text{Br}_2 \rightleftharpoons 2\text{Br}$.

Ἐπειδὴ εἰς τὴν ἀντίδρασιν σχηματισμοῦ τοῦ HBr ἔχομεν ἰσορροπίαν μεταξύ ἀτόμων καί μορίων τοῦ βρωμίου, ἡ συγκέντρωσις τῶν ἀτόμων τοῦ βρωμίου (ἄρα καί ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως) δέν ἐπηρεάζεται ἀπὸ τὴν ἐπίδρασιν οἰουδήποτε καταλύτου, ὁ ὁποῖος αὐξάνει τὴν ταχύτητα παραγωγῆς τῶν ἀτόμων τοῦ βρωμίου, καθ' ὅσον ὁ καταλύτης δέν δύναται νά μεταβάλλῃ τὴν θέσιν ἰσορροπίας.

Ἐν σημείον πρέπει νά ἐξετασθῇ ἐνταῦθα. Διὰτί ὠρισμέναί ἄλλαι πιθαναί ἀντιδράσεις δέν λαμβάνονται ὑπ' ὄψιν, ὡς ἐπὶ παραδείγματι αἱ κάτωθι:





Εάν η συνεισφορά των ήτο σημαντική, η έκφρασις της ταχύτητος αντίδρασεως (5.11) πιθανώς θά ήτο διάφορος. Άλλά η συνεισφορά των ως άνω αντιδράσεων είναι άμελητέα εις τόν μηχανισμόν της αντίδρασεως, ως δεικνύεται εκ των κατωτέρω εκτιθεμένων.

Η διάσπασις του H_2 και HBr είναι άμελητέα, έν συγκρίσει προς την διάσπασιν του Br_2 , καθ' όσον η ένέργεια διασπάσεως του δεσμού H-H είναι 103 kcal/mole, η δέ αντίστοιχος του δεσμού Br-Br είναι 46 kcal/mole, και η διάσπασις του δεσμού H-Br 87 kcal/mole.

Εκ της σχέσεως (γ) έχομεν:

$$\frac{[\text{H}]}{[\text{Br}]} = \frac{k_2 [\text{H}_2]}{k_3 [\text{Br}_2] + k_4 [\text{HBr}]} \quad (5.13)$$

Η αντίδρασις (4) έλαττώνει την συγκέντρωσιν των ατόμων υδρογόνου περαιτέρω. Είς τά πρώτα στάδια της αντίδρασεως, δετε η συγκέντρωσις HBr είναι μικρά και αι άρχικαί συγκεντρώσεις των H_2 και Br_2 περίπου ίσαι, θά έχωμεν:

$$\frac{[\text{H}]}{[\text{Br}]} = \frac{k_2 [\text{H}_2]}{k_3 [\text{Br}_2]} \approx \frac{k_2}{k_3} \quad (5.14)$$

Η αντίδρασις (2) είναι ένδόθερμος με $\Delta\text{H}^\circ = 16$ kcal/mole.

Η αντίδρασις (3) είναι έξώθερμος με $\Delta\text{H}^\circ = -41$ kcal/mole.

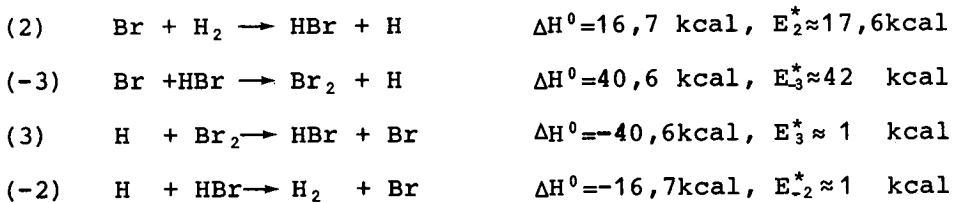
Η έπανασύνδεσις H μετά Br ως και H μετά H , ως ανταγωνιστική αντίδρασις της έπανασυνδέσεως του Br , καθορίζεται από την σχετικήν συγκέντρωσιν των ατόμων, δοθέντος ότι η ένέργεια ένεργοποιήσεως τούτων είναι μηδενική.

Η αντίδρασις Br και HBr , ήτοι η αντίστροφος της (3), είναι άμελητέα έναντι της αντίδρασεως (2), $\text{Br} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H}$, καθ' όσον, μολονότι αύτή άπαιτεϊ ένέργειαν ένεργοποιήσεως $E_a = 17$ kcal/mole, η αντίδρασις $\text{Br} + \text{HBr} \xrightarrow{k_{-3}} \text{Br}_2 + \text{H}$ άπαιτεϊ 42 kcal/mole.

Ἡ ἐνέργεια ἐνεργοποίησεως τοῦ σταδίου (3) εἶναι $E_a \approx 1$ kcal/mole.
Ἐπομένως αἱ σχετικαί σταθεραὶ ταχύτητος τῶν σταδίων (2)
καὶ (3) ἔχουν λόγον

$$e^{-\frac{17000-1000}{RT}} \quad , \quad k_2/k_3 \approx e^{-\frac{16000}{RT}} \approx 10^{-6}$$

καὶ συνεπῶς $[Br] \gg [H]$. Ἄρα ἡ πιθανότης ἐπανασυνδέσεως $H+Br$,
εἶναι περίπου 10^{-6} τῆς πιθανότητος ἐπανασυνδέσεως
 $Br+Br$. Δηλαδή ἡ περάτωσις τῆς ἀντιδράσεως περιλαμβάνει πρα-
κτικῶς μόνον ἄτομα $Br \cdot$ ἦτοι εἰς τὰς ἀνωτέρω ἀντιδράσεις ἔ-
χομεν:



Αἱ δύο ἀντιδράσεις τῶν ἀτόμων τοῦ ὑδρογόνου εἶναι ἐξώθερμοι
καὶ συνεπῶς ἡ ἐνέργεια ἐνεργοποίησεως εἶναι πολὺ μικρά (ἢ
μηδενική).

Αἱ ἀντιδράσεις τῶν ἀτόμων Br εἶναι ἐνδόθερμοι. Ἡ ταχύτης
τῆς δευτέρας ἀντιδράσεως εἶναι μικροτέρα τῆς ταχύτητος τῆς
πρώτης ἀντιδράσεως κατὰ παράγοντα

$$\exp(-40600/2T) / \exp(-16700/2T) \approx \exp(-24000/2T) \quad (5.15)$$

Εἰς τὴν περιοχὴν τῶν θερμοκρασιῶν $220^\circ - 300^\circ C$ ὁ παράγων αὐ-
τός εἶναι πολὺ μικρὸς ($2 \cdot 10^{-11} - 6 \cdot 10^{-11}$) καὶ ἐπομένως, ὡς
ἤδη ἐλέχθη, ἡ δευτέρα ἀντίδρασις (-3) δύναται νὰ παραμεληθῇ
ἔναντι τῆς ἀντιδράσεως (2). Αἱ ἀντιδράσεις ἐπανασυνδέσεως
τῶν ἀτόμων εἶναι ἐξώθερμοι καὶ λαμβάνουν χώραν διὰ συγκρού-
σεων μετὰ τρίτου σώματος (ὡς μορίων Br_2 ἢ ἀδρανοῦς ἀερίου)
ἢ διὰ διαχύσεως πρὸς τὰ τοιχώματα τοῦ δοχείου καὶ ἐπανασυν-
δέσεως ἐπὶ τῶν τοιχωμάτων αὐτοῦ.

Ἐάν λάβωμεν ὑπ' ὄψιν τὰς σχετικὰς ταχύτητας τῶν σταδίων

(4) καὶ (3) εὐρίσκομεν:

$$\frac{(\text{ταχύτης})_4}{(\text{ταχύτης})_3} = \frac{k_4 [H] [HBr]}{k_3 [H] [Br_2]} = \frac{k_4 [HBr]}{k_3 [Br_2]} \quad (5.16)$$

Ἡ σχέσηις αὐτή ὑπεισέρχεται εἰς τόν δεύτερον ὄρον τοῦ παρονομαστοῦ τῆς ἐξισώσεως (5.11). Ἐάν εἰς τό σύστημα προστεθῇ ἀρχικῶς ἐπαρκές HBr ὥστε $k_4[\text{HBr}]/k_3[\text{Br}_2] \gg 1$ τότε ἡ ἀρχική ταχύτης εἶναι ἀνάλογος τοῦ λόγου $[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{3/2}/[\text{HBr}]$ καί ἄρα διπλασιαζομένης τῆς ἀρχικῆς συγκεντρώσεως τοῦ HBr ἐλαττοῦται ἡ ἀρχική ταχύτης εἰς τό ἥμισυ.

Ἐφ' ὅσον ἡ σταθερά ἰσορροπίας k_1/k_5 διά τήν διάσπασιν τοῦ βρωμίου εἰς ἄτομα, εὐρίσκεται ἐκ φασματοσκοπιῶν δεδομένων, εἶναι δυνατόν νά ὑπολογισθῇ ἡ k_2 ἐκ τῆς εὐρεθείσης πειραματικῶς τιμῆς k τῆς σχέσεως $k=2k_2(k_1/k_5)^{1/2}$.

Ἡ τιμή τῆς k_2 παρέχεται ὑπό τῆς σχέσεως

$$\log k_2 = 12308 + 0,5 \log T - \frac{17600}{2,303 RT} \quad (5.17)$$

ἡ ὁποία δίδει ἐνέργειαν ἐνεργοποιήσεως $17,6 \approx 17$ kcal/mole.

Αἱ ἀντιδράσεις (3) καί (4) ἔχουν τήν αὐτήν ἐνέργειαν ἐνεργοποιήσεως, (≈ 1 kcal/mole) ἀλλ' ἡ (3) ὀδεύει 10 φορές ταχύτερον τῆς (4), καθ' ὅσον $k'=k_4/k_3 \approx 0,1$. Ἡ διαφορά αὐτή εἰς τάς ταχύτητας πρέπει νά ἀποδοθῇ εἰς τόν παράγοντα συχνότητος, ὁ ὁποῖος, διά τήν (4) εἶναι τό $1/10$ τοῦ ἀντιστοίχου τῆς (3). Ἐφ' ὅσον $[\text{HBr}] = 0$ εἰς $t=0$ ἔπεται ὅτι ἡ ἀρχική ταχύτης σχηματισμοῦ τοῦ HBr δίδεται ὑπό τῆς σχέσεως (5.12).

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = 2k_2 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} [\text{H}_2]_0 [\text{Br}_2]_0^{1/2}$$

Θέτοντες εἰς διάγραμμα $[\text{HBr}] = f(t)$ λαμβάνομεν τήν ὀριακὴν τιμὴν τῆς κλίσεως $[d[\text{HBr}]/dt]_0$ εἰς $t=0$. Ἐπαναλαμβάνοντες τήν αὐτὴν ἐργασίαν διά διαφόρους τιμὰς ἀρχικῆς συγκεντρώσεως $[\text{H}_2]_0$ καί $[\text{Br}_2]_0$, εὐρίσκομεν τήν σταθεράν $k=2k_2(k_1/k_5)^{1/2}$.

Οἱ Bodenstein καί Lütkemeyer εὐρον ὅτι ἡ φωτοχημικὴ ἀντίδρασις μεταξὺ H_2 καί Br_2 , πρὸς σχηματισμὸν HBr, λαμβάνει χώραν διά τοῦ αὐτοῦ μηχανισμοῦ, μέ τήν διαφοράν ὅτι εἰς τό στάδιον (1) ἔχομεν



Τά στάδια (2)-(5) εἶναι ὅμοια, καί αἱ συνθήκαι διά τήν στάσιμον κατάστασιν τῶν ἀτόμων H καί Br παρέχονται ὑπό τῶν σχέσεων:

$$\frac{d[H]}{dt} = k_2 [H_2][Br] - k_3 [H][Br_2] - k_4 [HBr][H] = 0 \quad (5.4)$$

$$\frac{d[Br]}{dt} = 2I - k_2 [H_2][Br] + k_3 [H][Br_2] + k_4 [HBr][H] - k_5 [Br]^2 = 0 \quad (5.19)$$

όπου I ή ένταση της ακτινοβολίας.

Διά προσθέσεως τών δύο τούτων έξισώσεων έχομεν:

$$k_5 [Br]^2 = 2I \quad (5.20)$$

καί άρα:

$$[Br] = \left(\frac{2I}{k_5} \right)^{1/2} \quad (5.21)$$

Ευρίσκοντες, κατά τά προηγούμενα, τήν σχέσηιν

$$[H] = \frac{k_2 (2I/k_5)^{1/2} [H_2]}{k_3 [Br_2] + k_4 [HBr]} \quad (5.22)$$

λαμβάνομεν:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k_2 (2I/k_5)^{1/2} [H_2]}{1 + [k_4 [HBr]/k_3 [Br_2]]} \quad (5.23)$$

ή όποία είναι όμοία της άντιστοιχου σχέσεως, της εύρεθεί - σης προηγουμένως διά τήν θερμικήν άντίδρασιν, μέ τήν διαφοράν ότι ό παράγων $(k_1 [Br_2])^{1/2}$ άντεκατεστάθη υπό του παράγοντος $(2I)^{1/2}$.

Οί Bodenstein καί Lütke Meyer εύρον ότι ή ταχύτης της φωτοχημικής άντιδράσεως ήτο 300 φορές μεγαλυτέρα της άντιστοιχου θερμικής άντιδράσεως εις τήν αύτήν θερμοκρασίαν, τό όποϊον σημαίνει ότι εις τήν φωτοχημικήν άντίδρασιν ή συγκέντρωσις του Br, εις τήν στάσιμον κατάστασιν, ήτο 300 φορές μεγαλυτέρα. Η έξάρτησις της ταχύτητος άντιδράσεως έκ της τετραγωνικής ρίζης της έντάσεως της ακτινοβολίας έχει ως άποτέλεσμα ή φωτοχημική άπόδοσις νά είναι άντιστρόφως άνάλο - γος της τετραγωνικής ρίζης της έντάσεως της ακτινοβολίας:

$$\varphi = \frac{d[HBr]/dt}{I} = \frac{2k_2 (2/k_5)^{1/2} [H_2]}{I^{1/2} [1 + (k_4 [HBr]/k_3 [Br_2])]} \quad (5.24)$$

Δι' αύξήσεως της έντάσεως της ακτινοβολίας, μεγαλυτέρα άνα-

λογία τών σχηματιζομένων ατόμων Br μετατρέπεται εις Br₂ αντί νά υπεισεέλθη εις τήν αλυσωτήν αντίδρασιν. Έπομένως ή απόδοσις καθίσταται μικροτέρα.

Οί Jost καί Jung μελετήσαντες τήν φωτοχημικήν αντίδρασιν εις εύρεϊαν περιοχήν πιέσεων εύρον σχέσιν

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{2k_2 (k_1''/k_5'')^{1/2} [\text{H}_2] I^{1/2}}{p^{1/2} \left[1 + \frac{k_4 [\text{HBr}]}{k_3 [\text{Br}_2]} \right]} \quad (5.25)$$

όπου p ή όλική πίεσις. Η έξάρτησις αυτή τής πιέσεως έπιβεβαιοϊ τόν τριμοριακόν χαρακτήρα τής διεργασίας έπανασυνδέσεως.

5.2. Μονομοριακαί αντίδράσεις

Κατά τήν κινητικήν μελέτην ενός αριθμού αντιδράσεων θερμικής διασπάσεως, τής μορφής A → προϊόντα, εύρέθη ότι αύται άκολουθοϋν κινητικήν πρώτης τάξεως καί έθεωρήθησαν ως στοιχειώδεις, ήτοι ως μονομοριακαί αντίδράσεις. Όμοίως ως μονομοριακαί αντίδράσεις έθεωρήθησαν καί αι αντίδράσεις ίσομερείας ώρισμένων όργανικων ένώσεων.

Η ύπαρξις τοιούτων αντιδράσεων εις άέριον φάσιν, ότε, δια νά εϊναι μονομοριακαί κατά τήν γενικωτέραν έννοιαν, τό ένεργόν σύμπλοκον σχηματίζεται έξ ενός μόνου αντιδρώντος μορίου, άπετέλεσεν έν σοβαρόν πρόβλημα. Τό γεγονός, έξ άλλου, ότι πολλαί τοιαύται αντίδράσεις θερμικής διασπάσεως, ως διεπιστώθη πειραματικώς, άκολουθοϋν κινητικήν δευτέρας τάξεως οδηγεί εις τό συμπέρασμα ότι δέν εϊναι στοιχειώδεις.

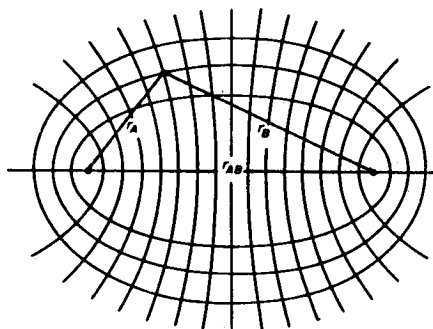
Έφ' όσον ή σύγκρουσις άπαιτεϊ τήν συμμετοχήν δύο, τούλάχιστον, μορίων, θά ήδύνατό τις νά υποθέση ότι ή μονομοριακή αντίδρασις δέν λαμβάνει χώραν δια συγκρούσεων, άλλ' ως αυτόόρμητος, ίσως, διάσπασις ή μετασχηματισμός του αντιδρώντος μορίου.

Διά νά λάβη χώραν μία τοιαύτη αντίδρασις σημαίνει ότι ή ένέργεια του μορίου εϊναι μεγάλη, καί κατά τινα τρόπον έντοπίζεται ως δονητική ένέργεια, εις δεδομένον δεσμόν, καί ως έκ

τούτου τό μόριον διασπᾶται. Τά θερμικῶς διασπώμενα μόρια, ὡς καί τά ὑφιστάμενα ἰσομέρειαν τοιαῦτα, εἶναι σταθερά εἰς χαμηλᾶς θερμοκρασίας, καί ἀντιδροῦν κατόπιν θερμάνσεως, ἡ ὁποία αὐξάνει τήν ἐνέργειαν τῶν μορίων τούτων. Τό πρόβλημα ἤδη εἶναι κατά ποῖον τρόπον τό μόριον ἀποκτᾶ τήν ἐνέργειαν αὐτήν. Ὡς ἐκ τούτου παρίσταται ἀνάγκη ὅπως ἀναφερθῶμεν, γενικῶς, εἰς τήν σταθερότητα τοῦ μορίου.

Ἐν σταθερόν μόριον συνίσταται ἐξ ἠλεκτρονίων, κινουμένων ταχύτατα περί τούς πυρήνας, ἐνῶ αὐτοί ἐκτελοῦν δονητικᾶς κινήσεις περί τήν θέσιν ἰσορροπίας. Δοθέντος ὅτι ἡ τοιαύτη δονητική κίνησις τῶν πυρήνων εἶναι λίαν βραδεῖα, ἐν συγκρίσει πρὸς τήν κίνησιν τῶν ἠλεκτρονίων, εἶναι δυνατόν νά ὑπολογίσωμεν τὰς ἠλεκτρονιακᾶς καταστάσεις τοῦ μορίου, ὑποθέτοντες ὅτι οἱ πυρήνες παραμένουν εἰς σταθεράς θέσεις δι' ἓν μικρόν χρονικόν διάστημα. Ἡ ὑπόθεσις αὕτη ἀποτελεῖ τήν προσεγγιστικὴν μέθοδον Born-Oppenheimer.

Βάσει τῆς προσεγγιστικῆς αὐτῆς μεθόδου εἶναι δυνατόν νά ὑπολογίσωμεν τὰς ἀντιστοιχοῦς κυματοσυναρτήσεις καί τήν ἐνέργειαν τῆς στασίμου ἠλεκτρονιακῆς καταστάσεως εἰς τό σύστημα τῶν εἰς δεδομένην σταθεράν θέσιν εὐρισκομένων πυρήνων. Εἰς τήν ἀπλουτέραν περίπτωσιν, τοῦ ἰόντος τοῦ μορίου H_2^+ , ἡ ἀπόστασις r_{AB} διατηρεῖται σταθερά καί μεταβάλλονται μόνον αἱ ἀποστάσεις r_A, r_B . Σχῆμα (5.1).

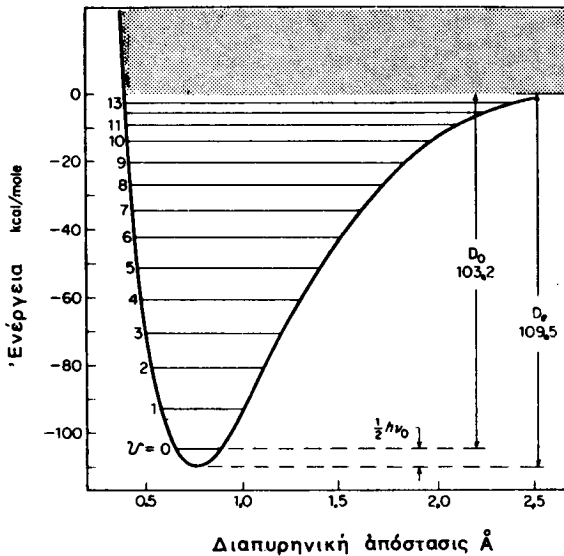


Σχ. 5.1.

Λαμβάνοντες νέαν σταθεράν τιμὴν τῆς ἀποστάσεως r_{AB} , δυνάμεθα νά λάβωμεν τήν νέαν τιμὴν τῆς αὐτῆς ἠλεκτρονιακῆς κατα-

στάσεως διά τήν δεδομένην νέαν διαπυρηνικήν απόστασιν. Ούτως ή διαπυρηνική απόστασις r_{AB} είναι μία σταθερά παράμετρος εἰς ἕκαστον ὑπολογισμόν.

Ἡ ἐνέργεια E τοῦ συστήματος, διά μίαν σειράν τιμῶν r_{AB} , δύναται νά δοθῆ εἰς διάγραμμα $E=f(r_{AB})$ τό ὁποῖον δίδει τήν καμπύλην τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας τοῦ συστήματος. Διά τό H_2 ἡ καμπύλη δίδεται εἰς τό σχῆμα (5.2).



Σχ. 5. 2.

Ἡ ἐμπειρική συνάρτησις Morse ἀποδίδει καλῶς τήν μορφήν τῆς ἐν λόγῳ καμπύλης:

$$U=D \left[1-e^{-\beta(r-r_e)} \right]^2 \quad (5.26)$$

Ἡ σταθερά β δίδεται, συναρτήσει τῶν μοριακῶν παραμέτρων, ὡς:

$$\beta=\pi\nu_0 \left(\frac{2\mu}{D} \right)^{1/2} \quad (5.27)$$

ὅπου μ ἡ ἀνηγμένη μάζα καί D ἡ ἐνέργεια διασπάσεως τοῦ μορίου. r_e εἶναι ἡ διαπυρηνική απόστασις ἰσορροπίας.

Ἐν πολυατομικόν μόριον θά εἶναι, γενικῶς, ἀσταθές ὅταν

υπόρχη ἕνας ἀριθμὸς διαφόρων ἀπεικονίσεων μὴ ἰσορροπίας. Ἐκάστη ἐξ αὐτῶν ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν κρίσιμον ἐνέργειαν τὴν ἀπαιτουμένην διὰ δεδομένην ἀντίδρασιν (διάσπασιν).

Ἡ διεργασία τῆς ἐνεργοποιήσεως συνίσταται εἰς τὴν μεταβίβασιν, διὰ τῶν συγκρούσεων, μεταφορικῆς ἐνεργείας ἢ ὁποῖα κατανέμεται ἐντὸς τοῦ μορίου ὡς δονητικῆ, κυρίως, ἐνέργεια.

Τὸ γεγονός ὅτι τὸ μόριον ἔχει μεγάλην μεταφορικὴν ἐνέργειαν δέν τὸ καθιστᾷ ἀσταθές. Διὰ νὰ διασπασθῇ τὸ μόριον πρέπει ἡ ἐνέργεια νὰ ἐντοπισθῇ ὡς δονητικὴ ἐνέργεια εἰς δεδομένον δεσμόν, ὅτε δονήσεις μεγάλου εὗρους ὀδηγοῦν εἰς τὴν διάσπασιν τοῦ δεσμοῦ. Ἡ μετατροπὴ τῆς μεταφορικῆς ἐνεργείας εἰς δονητικὴν δύναται νὰ πραγματοποιηθῇ κατὰ τὰς συγκρούσεις μέ ἕτερα μόρια ἢ τὰ τοιχώματα τοῦ δοχείου.

Ἐν ἐνεργόν μόριον A^* , μολονότι ἔχει ἐπαρκῆ ἐνέργειαν διὰ νὰ διασπασθῇ, δέν δύναται νὰ διασπασθῇ ἀμέσως. Ὁ λόγος εἶναι ὅτι, εἰς τὰ πολυατομικά μόρια, ἀπαιτεῖται ἐν μικρόν χρονικόν διάστημα διὰ τὴν ἀνακατανομὴν τῆς δονητικῆς ἐνεργείας ἐντὸς τοῦ μορίου, τὸ ὁποῖον ἔχει $3N-6$ (ἢ $3N-5$) δονητικούς βαθμούς ἐλευθερίας, ὥστε νὰ ἐντοπισθῇ αὐτὴ εἰς δεδομένον δεσμόν, καί νὰ προκαλέσῃ τὴν διάσπασιν, ἥτοι τὸν σχηματισμὸν τῶν προϊόντων.

Ἄλλ' εἶναι ἀκόμη δυνατόν, ἐν ἐνεργόν μόριον νὰ συγκρουσθῇ μεθ' ἐνός, πτωχοῦ εἰς ἐνέργειαν, μορίου καί νὰ ἀπενεργοποιηθῇ.

Δημιουργεῖται ὁμως τὸ ἐξῆς πρόβλημα: Ἐάν ἡ ἀντίδρασις εἶναι πράγματι πρώτης τάξεως, καθ' ὅσον ἡ ταχύτης εἶναι ἀνάλογος τῆς συγκεντρώσεως τῶν ἐνεργῶν μορίων, ἥτοι: $u = -d[A^*]/dt = k[A^*]$, τὸ $t_{1/2}$ τῆς ἀντιδράσεως πρέπει νὰ εἶναι ἀνεξάρτητον τῆς συγκεντρώσεως (πιέσεως) τοῦ ἀερίου. Ἐάν ὁμως ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς ταχύτητος ἐνεργοποιήσεως τῶν μορίων, θὰ εἶναι ἀνάλογος τοῦ τετραγώνου τῆς συγκεντρώσεως τῶν συγκρουομένων μορίων, ἥτοι δευτέρας τάξεως.

5.2.1. Θεωρία Lindemann

Ἡ θεωρία Lindemann δεικνύει τόν μηχανισμόν κατά τόν ὁποῖον εἶναι δυνατόν ν' ἀποκτήσουν τά μόρια τήν ἐνέργειαν ἐνεργοποίησεως, διά συγκρούσεων, καί ὅμως ἡ ἀντίδρασις νά εἶναι πρώτης τάξεως, ὑπό ὠρισμένες προϋποθέσεις. Ἡ ὅλη ἀντίδρασις περιλαμβάνει τὰς διεργασίας ἐνεργοποίησεως, ἀπενεργοποίησεως καί ἀντιδράσεως (διασπάσεως) καί παρίσταται διά τῶν ἐξισώσεων:



Εἰς τὰς ἐξισώσεις αὐτάς τό A παριστᾶ κανονικά μόρια, καί τό A^* ἐνεργά μόρια. Τό στάδιον τό παρεχόμενον ὑπό τῆς ἐξισώσεως (5.29) ἀποτελεῖ τήν μονομοριακὴν διεργασίαν. Τό μόριον ὅμως A^* δύναται, προτοῦ διασπασθῆ, νά συγκρουσθῆ μετὰ τινος κανονικοῦ μορίου καί νά ἀποδιεγερθῆ. Τοῦτο παρίσταται διά τοῦ σταδίου μέ σταθεράν ταχύτητος k_{-1} . Κατά συνέπειαν, διά τήν ταχύτητα σχηματισμοῦ τῶν ἐνεργῶν μορίων, ἔχομεν:

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1 [A]^2 - k_{-1} [A^*][A] - k_2 [A^*] \quad (5.30)$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1 [A]^2 - k_{-1} [A^*][A] \quad (5.31)$$

καί ἡ ταχύτης σχηματισμοῦ τῶν προϊόντων εἶναι:

$$u = k_2 [A^*] \quad (5.32)$$

Ἡ λύσις τῶν κινητικῶν τούτων ἐξισώσεων ἀπλοποιεῖται ἐάν χρησιμοποιήσωμεν, διά τό A^* , τήν ὑπόθεσιν τῆς στασίμου καταστάσεως, κατά τήν ὁποίαν ἔχομεν

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1 [A]^2 - k_{-1} [A^*][A] - k_2 [A^*] = 0 \quad (5.33)$$

Ἐκ ταύτης προκύπτει:

$$[A^*] = \frac{k_1 [A]^2}{k_{-1}[A] + k_2} \quad (5.34)$$

Εισάγοντες τήν τιμήν αὐτήν εἰς τήν ἐξίσωσιν (5.32) τῆς ταχύτητος σχηματισμοῦ προϊόντων, ἤτοι τῆς διασπάσεως τῆς $[A^*]$, λαμβάνομεν:

$$v = k_2 [A^*] = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_{-1} [A] + k_2} \quad (5.35)$$

Διακρίνομεν τὰς ἐξῆς ὀριακὰς περιπτώσεις:

1) Εἰς ὑψηλὰς πιέσεις ὁ ὅρος $k_{-1} [A]$ εἶναι πολὺ μεγαλύτερος τῆς k_2 , $k_{-1} [A] \gg k_2$ (δηλαδή ἡ ταχύτης ἀπενεργοποιήσεως τοῦ A^* εἶναι πολὺ μεγαλύτερα τῆς διασπάσεως αὐτοῦ $k_{-1} [A][A^*] \gg k_2 [A^*]$. Ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτάς

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A] = k_\infty [A] \quad (5.36)$$

ἡ ἀντίδρασις εἶναι πρώτης τάξεως, καὶ τὸ στάδιον τοῦτο (μονομοριακόν) εἶναι τὸ καθορίζον τήν ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως. Εἰς τήν ἐξίσωσιν αὐτήν ἡ k_∞ εἶναι ἡ παρατηρουμένη ὀριακὴ τιμὴ τῆς σταθερᾶς ταχύτητος πρώτης τάξεως (εἰς τήν περιοχὴν τῶν ὑψηλῶν πιέσεων):

$$k_\infty = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \quad (5.37)$$

2) Εἰς χαμηλὰς πιέσεις, ὅτε ἡ συγκέντρωσις τοῦ A εἶναι μικρά, $k_{-1}[A] \ll k_2$ καὶ ἄρα ἡ ταχύτης διασπάσεως, ἐξίσωσις (5.35) εἶναι:

$$v = k_1 [A]^2 \quad (5.38)$$

δηλαδή ἡ ἀντίδρασις εἶναι δευτέρας τάξεως. Ἡ ταχύτης αὐτὴ εἶναι καὶ ἡ ταχύτης ἐνεργοποιήσεως, ἐνῶ ἡ ἀπενεργοποίησις καθίσταται ἀμελητέα, καθ' ὅσον εἰς χαμηλὰς πιέσεις ὑπάρχει ἐπαρκὴς χρόνος μεταξύ τῶν συγκρούσεων τῶν μορίων ὥστε, ὅταν σχηματισθῇ τὸ A^* νά δύναται νά διασπασθῇ πρὸς τὰ προϊόντα πρὶν ὑποστῆ νέαν σύγκρουσιν. Εἰς χαμηλὰς λοιπὸν πιέσεις τὸ καθορίζον τήν ταχύτητα στάδιον εἶναι ἡ ἐνεργοποίησις τῶν μορίων. Κάτωθεν ὀρισμένης πιέσεως, συνήθως 5-50 torr, ἡ τάξις βαθμιαίως μεταβάλλεται ἀπὸ πρώτης εἰς δευτέραν. Τοῦτο

διεπιστώθη καί πειραματικῶς.

Ἡ θεωρία Lindemann μολονότι δίδει, ποιοτικῶς, ικανοποιητικὴν ἐξήγησιν τῶν μονομοριακῶν ἀντιδράσεων, πρέπει νά ὑποστῇ τροποποιήσεις, καθ' ὅσον δέν ἀποδίδει ποσοτικῶς τὰ πειραματικά ἀποτελέσματα.

ὑποθέσωμεν ὅτι εὔρομεν πειραματικῶς ὅτι ἡ ταχύτης ἀντιδράσεως ἀποδίδεται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως πρώτης τάξεως

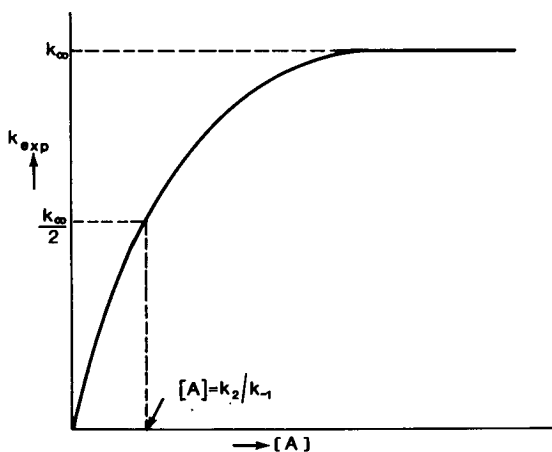
$$u = k_{\text{exp}} [A] \quad (5.39)$$

Αὐτή, ἐν συνδυασμῷ μετὰ τῆς (5.35), δίδει:

$$k_{\text{exp}} = \frac{k_1 k_2 [A]}{k_{-1} [A] + k_2} = \frac{k_{\infty}}{1 + \frac{k_2}{k_{-1} [A]}} \quad (5.40)$$

θέτοντες εἰς διάγραμμα $k_{\text{exp}} = f([A])$ λαμβάνομεν τὴν καμπύλην τοῦ σχήματος (5.3).

Παρατηροῦμεν ὅτι ἡ k_{exp} ἐλαττοῦται ἐλαττουμένης τῆς πιέσεως.



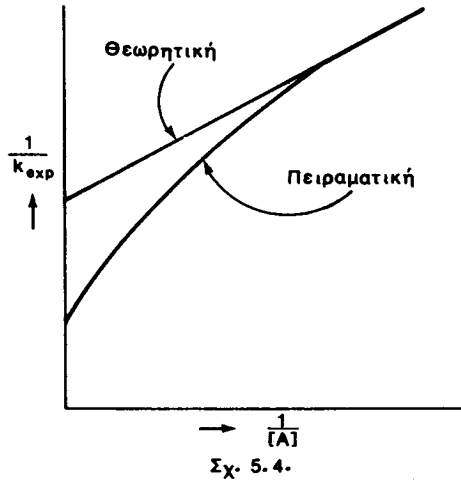
Σχ. 5.3.

Ἐάν τὴν ἐξίσωσιν (5.40) γράψωμεν ὑπὸ τὴν μορφήν:

$$\frac{1}{k_{\text{exp}}} = \frac{k_{-1}}{k_1 k_2} + \frac{1}{k_{-1} [A]} = \frac{1}{k_{\infty}} + \frac{1}{k_{-1} [A]} \quad (5.41)$$

καί λάβωμεν διάγραμμα $1/k_{\text{exp}} = f(1/[A])$ πρέπει νά εὔρωμεν εὐθεῖαν.

Έν τούτοις ἡ πειραματικὴ καμπύλη δεικνύει ἀπόκλισιν ἐκ τῆς εὐθείας γραμμῆς, Σχ. (5.4).



Ἐάν ἡ ἀντίδρασις πρώτης τάξεως γίνῃ παρουσίᾳ ἀδρανοῦς αἰρίου, ἐνῶ τὸ ἀντιδρῶν αἶριον εὐρίσκεται ὑπὸ μερικὴν πίεσιν, ἡ ὁποία ἀντιστοιχεῖ εἰς ἀντίδρασιν δευτέρας τάξεως τοῦ καθαροῦ αἰρίου, εὐρίσκεται ὅτι ἡ ἀντίδρασις εἶναι πρώτης τάξεως (μέ τὴν ἀρχικὴν τιμὴν σταθερᾶς ταχύτητος k_{∞} ἀντιστοιχοῦσαν εἰς τὴν περιοχὴν τῶν ὑψηλῶν πιέσεων). Ἡ ἐξήγησις εἶναι ὅτι τὰ ἐνεργὰ μόρια δύνανται νὰ ἀπενεργοποιηθοῦν, διὰ συγκρούσεων, κατὰ τὸ μεσολαβοῦν διάστημα μεταξὺ ἐνεργοποιήσεως καὶ διασπάσεως.

Παρουσία ἀδρανοῦς αἰρίου M ἡ ἀντίδρασις ἀποδιεγέρσεως



λαμβάνει χώραν ταχύτερον, ἐν συγκρίσει πρὸς τὴν ἀντίδρασιν διασπάσεως τοῦ ἐνεργοῦ μορίου πρὸς προϊόντα. Ἡ ἐλάττωσις τῆς k_{∞} καὶ ἐπάνοδος εἰς τὴν ἀρχικὴν αὐτῆς τιμὴν ἐπιβεβαιούσται εἰς πολλὰς περιπτώσεις.

Ἡ τιμὴ k_{∞} , ἡ ὁποία εἶναι ἡ σταθερὰ ταχύτης εἰς ὑψηλὰς πιέσεις, εὐρίσκεται πειραματικῶς, καὶ ἡ k_1 ὑπολογίζεται ἐκ τῆς θεωρίας συγκρούσεων τῶν μορίων $k_1 = Z_1 \exp(-E^*/RT)$, ὅπου E^* ἡ ἐνέργεια ἐνεργοποιήσεως. Ἐπομένως ἡ εὐρισκομένη

απόκλισης πρέπει να αποδοθῆ εἰς τὸν ὑπολογισμόν τῆς k_1 , δοθέντος ὅτι ἡ k_{∞} εἶναι πειραματικὸν μέγεθος. Ἄρα πρέπει νὰ τροποποιηθῆ ἡ ἀπλῆ θεωρία τῶν συγκρούσεων κατὰ τρόπον ὥστε ἡ k_1 νὰ δίδῃ μεγαλύτερας τιμᾶς. Ἡ πρώτη ἐπιτυχῆς προσπάθεια ἐγένετο ὑπὸ τοῦ Hinshelwood.

5.2.2. Θεωρία Hinshelwood

Ὁ Hinshelwood ἐδέχθη ὅτι ἡ σταθερά ταχύτητος k_1 τῆς διεργασίας ἐνεργοποιήσεως δύναται νὰ εἶναι μεγαλύτερα ἀπὸ τὴν ἀναμενομένην, βάσει τῆς ἀπλῆς θεωρίας συγκρούσεων, καθ' ὅσον εἰς αὐτὴν δὲν ἐλήφθησαν ὑπ' ὄψιν οἱ ἐσωτερικοὶ βαθμοὶ ἐλευθερίας, ἰδιαίτερος τῆς δονήσεως, ἐντὸς τοῦ μορίου. Ἐάν ἐπομένως, κατὰ τὰς συγκρούσεις, ἔχωμεν ἐνεργοποίησιν εἰς τοὺς βαθμοὺς ἐλευθερίας δονήσεως, τότε ἡ πιθανότης νὰ ἀποκτήσῃ τὸ μόριον τὴν ἐνέργειαν E^* αὐξάνει, καθ' ὅσον ἡ ἐνέργεια αὐτὴ κατανέμεται στατιστικῶς μεταξὺ τῶν διαφόρων βαθμῶν ἐλευθερίας δονήσεως.

Ὡς ἀποδεικνύεται εἰς τὸ κεφάλαιον τῆς θεωρίας τῶν ταχυτήτων ἀντιδράσεων

$$F_s = \frac{k_1}{k_{-1}} = \int_{\epsilon^*}^{\infty} \frac{1}{(s-1)!} \left(\frac{\epsilon}{kT} \right)^{s-1} e^{-\epsilon/kT} \frac{d\epsilon}{kT} \quad (5.43)$$

ὅπου s οἱ δονητικοὶ βαθμοὶ ἐλευθερίας δονήσεως.

Ἄλλὰ ἡ συχνότης συγκρούσεων διὰ τὴν ἀπενεργοποίησιν, ἀντιστοιχοῦσα εἰς τὴν k_{-1} , εἶναι Z καθ' ὅσον διὰ τὴν ἀπενεργοποίησιν δὲν ἀπαιτεῖται ἐνέργεια ἐνεργοποιήσεως. Διὰ τὴν περίπτωσιν μορίου μὲ s βαθμοὺς ἐλευθερίας δονήσεως, καὶ διὰ $\epsilon^* \gg skT$ θὰ ἔχωμεν, κατὰ προσέγγισιν, ὡς θὰ δειχθῆ εἰς τὸ σχετικὸν κεφάλαιον,

$$k_1 = Z \frac{1}{(s-1)!} \left(\frac{\epsilon^*}{kT} \right)^{s-1} e^{-\epsilon^*/kT} \quad (5.44)$$

Ἡ σχέσηις αὐτὴ δύναται νὰ συγκριθῆ μὲ τὴν ἐξίσωσιν

$$k_1 = Z e^{-\epsilon^*/kT}$$

ἡ ὁποία προκύπτει ἐκ τῆς θεωρίας συγκρούσεων, ἐάν θέσωμεν

$s=1$.

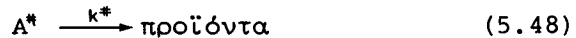
Αι τιμαί τῆς k_1 , βάσει τῆς σχέσεως (5.44), καί τῆς $Z \exp(-\epsilon^*/kT)$, διά τήν τιμήν $\epsilon^*=40 \text{ kcal.mole}^{-1}$ καί $s=12$, εἶναι ἀντιστοίχως $9,9 \cdot 10^{-12}$ καί $3,1 \cdot 10^{-18}$ ἥτοι διαφορά τάξεως κατά 10^6 .

Διά πολυατομικά μόρια, ἐφ' ὅσον $s \gg 1$ ἡ ἔκφρασις $\left(\frac{E^*}{RT}\right)^{s-1} / (s-1)!$ εἶναι πολύ μεγαλυτέρα τῆς $e^{-E^*/RT}$, καί συνεπῶς ἡ k_1 εἶναι μεγαλυτέρα ἀπό τήν ὑπολογιζομένην ἐκ τῆς ἀπλῆς θεωρίας τῶν διαμοριακῶν συγκρούσεων.

Ἡ θεωρία Hinshelwood δέν δέχεται ἐξάρτησιν τῆς k_2 ἐκ τῆς ἐνεργείας, τῆς μεγαλυτέρας τῆς ϵ^* , δηλαδὴ

$$\begin{aligned} k_2 &= 0 && \text{διὰ } \epsilon < \epsilon^* \\ k_2 &= \text{σταθερόν} && \text{διὰ } \epsilon \geq \epsilon^* \end{aligned} \quad (5.45)$$

Ἀνεφέρθη προηγουμένως ὅτι τὸ A^* εἶναι ἐνεργόν μόριον. Κατά τὸν Hinshelwood ἡ ἀντίερασις ἔχει τὸ ἑξῆς σχῆμα:



Εἰς τὸ σχῆμα τοῦτο τὸ ἐνεργόν μόριον εἶναι A^* καί τὸ ἐνεργόν σύμπλοκον A^* . Τὸ ἐνεργόν μόριον A^* πρὶν ἢ καταστῆ ἐνεργόν σύμπλοκον, πρέπει νὰ ὑποστῆ ὠρισμένης δονητικῆς κλπ. μεταβολῆς, κατὰ τὰς ὁποίας ἡ ἐνέργεια πρέπει νὰ ἐντοπισθῆ εἰς δεδομένον δεσμόν ὃ ὁποῖος θὰ ὑποστῆ διάσπασιν. Ὡς ἐκ τούτου ἡ μετατροπὴ τοῦ ἐνεργοῦ μορίου εἰς ἐνεργόν σύμπλοκον ἀπαιτεῖ ἓνα ὠρισμένον χρόνον, ὃ ὁποῖος καί χαρακτηρίζει τὰς μονομοριακὰς ἀντιδράσεις. Οὕτως ἡ k_1 ἔχει μεγάλην τιμήν καί ἡ k_2 ἀντιστοίχως μικράν.

5.2.3 Θεωρία RRK (Rice, Ramsperger, Kassel)

Κατὰ τήν θεωρίαν RRK ἡ σταθερὰ ταχύτητος k_2 , διά τήν διάσπασιν τοῦ ἐνεργοῦ μορίου, αὐξάνει μέ τήν ἐνέργειαν τοῦ

μορίου. Είς ύψηλās πιέσεις, είς τās όποιās ύπάρχει μεγάλος αριθμός λίαν ένεργών μορίων, δηλαδή ύπάρχει σειρά ένεργών μορίων A^* μέ διαφόρους ένεργείας, ή ταχύτης διασπάσεως είναι μεγαλύτερα τής άναμενομένης ύπό τών προηγουμένων θεωριών.

Τό μόριον θεωρεΐται ώς έν σύνολον συνεζευγμένων δονητών κατά τρόπον ώστε νά άνταλλάσσεται περιοδικώς μεταξύ των ένεργεία, έάν δέ ή κρίσιμος ένεργεία ϵ^* εύρεθῆ είς δεδομένον βαθμόν έλευθερίας, τότε λαμβάνει χώραν ή αντίδρασις (διάσπασις). Η σταθερά ταχύτητος τής διασπάσεως του μορίου είναι:

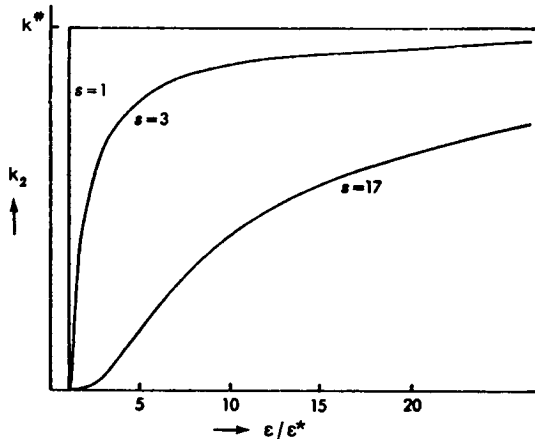
$$k_2 = 0 \quad \text{διά} \quad \epsilon < \epsilon^*$$

καί

$$k_2 = k^* \left(\frac{\epsilon - \epsilon^*}{\epsilon} \right)^{s-1} \quad \text{διά} \quad \epsilon > \epsilon^* \quad (5.49)$$

όπου ϵ^* ή έλαχίστη ένεργεία διά νά λάβη χώραν ή αντίδρασις (διάσπασις). Είς τήν έξίσωσιν αύτήν ή k^* είναι ή σταθερά ταχύτητος ή άντιστοιχοΐσα είς τήν έλευθέραν διάβασιν του ένεργου συμπλόκου είς τήν τελικήν κατάστασιν (προϊόντα).

Η μεταβολή τής k_2 μετά τής ϵ/ϵ^* δίδεται ύπό του σχήματος (5.5).



Σχ. 5.5

Δοθέντος ότι $k_\infty = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$ καί ότι ο λόγος k_1/k_{-1} δίδεται ύπό τής έξισώσεως (5.43) θά έχωμεν:

$$\begin{aligned}
 k_{\infty} &= \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} = k^* \int_{\epsilon^*}^{\infty} \left(\frac{\epsilon - \epsilon^*}{\epsilon} \right)^{s-1} \frac{1}{(s-1)!} \left(\frac{\epsilon}{kT} \right)^{s-1} \frac{1}{kT} e^{-\epsilon/kT} d\epsilon \\
 &= \frac{k^*}{(s-1)!} \int_{\epsilon^*}^{\infty} \left(\frac{\epsilon - \epsilon^*}{\epsilon} \right)^{s-1} \left(\frac{\epsilon}{kT} \right)^{s-1} e^{-\epsilon/kT} \frac{d\epsilon}{kT} \quad (5.50)
 \end{aligned}$$

Λαμβάνοντας υπ' όψιν τήν έξίσωσιν (5.40)

$$k_{\text{exp}} = \frac{k_1 k_2 [A]}{k_{-1} [A] + k_2} = \frac{k_{\infty}}{1 + \frac{k_2}{k_{-1} [A]}}$$

Θά έχωμεν:

$$k_{\text{exp}} = \int_{\epsilon^*}^{\infty} \frac{\frac{k^*}{(s-1)!} \left(\frac{\epsilon - \epsilon^*}{\epsilon} \right)^{s-1} \left(\frac{\epsilon}{kT} \right)^{s-1} e^{-\epsilon/kT} \frac{d\epsilon}{kT}}{1 + \frac{k^*}{k_{-1} [A]} \left(\frac{\epsilon - \epsilon^*}{\epsilon} \right)^{s-1}} \quad (5.51)$$

θέτοντες $x = \frac{\epsilon - \epsilon^*}{kT}$, καί έχοντες υπ' όψιν $k(\epsilon) = 0$ διά τιμάς $0 \leq \epsilon \leq \epsilon^*$ θά έχωμεν:

$$k_{\text{exp}} = \frac{k^* e^{-\epsilon^*/kT}}{(s-1)!} \int_0^{\infty} \frac{x^{s-1} e^{-x} dx}{1 + \frac{k^*}{k_{-1} [A]} \left(\frac{x}{x + \frac{\epsilon^*}{kT}} \right)^{s-1}} \quad (5.52)$$

Είς ύψηλάς πιέσεις $[A] \rightarrow \infty$ καί άρα:

$$k_{\text{exp}} = \frac{k^* e^{-\epsilon^*/kT}}{(s-1)!} \int_0^{\infty} x^{s-1} e^{-x} dx \quad (5.53)$$

είτε

$$k_{\infty} = k^* e^{-\epsilon^*/kT} \quad (5.54)$$

δεδομένου ότι ή Γάμμα συνάρτησις, δι' άκεραίους θετικούς άριθμούς, είναι $(s-1)!$, ήτοι:

$$\Gamma(s) = (s-1)!$$

Συγκρίνοντας τό άποτέλεσμα τουτο μέ τήν έκφρασιν τής σταθεράς ταχύτητος πρώτης τάξεως του Arrhenius, $k = A e^{-E^*/RT}$, δυνά - μεθα νά θέσωμεν $A = k^*$ καί $N_1 \epsilon^* = E^*$. Τουτο σημαίνει ότι ό παράγων συχνότητος, διά μονομοριακήν αντίδρασιν, δύναται νά

θεωρηθῆ ὅτι εἶναι τῆς τάξεως 10^{13} sec^{-1} . Ἐάν εὐρίσκωνται τιμαί μεγαλύτεραι ἢ μικρότεραι πρέπει νά ἀποδοθοῦν εἰς δομικὰς μεταβολὰς ἀπὸ $A \rightarrow A^*$ (ἐνεργὸν σύμπλοκον).

Κατὰ τὴν θεωρίαν RRK ἡ μόνη συνθήκη, διὰ τὴν ἐνεργοποίησιν τοῦ μορίου, εἶναι ὅτι τοῦτο πρέπει νά ἀποκτήσῃ τὴν κρίσιμον ἐνέργειαν ϵ^* . Κάθε μόνιον τὸ ὁποῖον ἀποκτᾷ τὴν κρίσιμον αὐτὴν ἐνέργειαν, ἐάν δέν ἀπενεργοποιηθῆ διὰ τῶν συγκρούσεων, διέρχεται διὰ τῆς μεταβατικῆς καταστάσεως εἰς τὴν τελικὴν κατάστασιν.

Ἄρα ἡ θεωρία RRK δίδει:

$$\frac{k_{\text{exp}}}{k_{\infty}} = \frac{1}{(s-1)!} \int_0^{\infty} \frac{x^{s-1} e^{-x} dx}{1 + \frac{k^{\#}}{k_{-1}[A]} \left(\frac{x}{x + \frac{\epsilon^*}{kT}} \right)^{s-1}} \quad (5.55)$$

Ἡ k_{-1} ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν συχνότητα ἀπενεργοποιήσεως, ἡ δὲ $k^{\#}$ εἶναι, βάσει τῆς θεωρίας τῆς μεταβατικῆς καταστάσεως, ἴση πρὸς τὴν συχνότητα δονήσεως $k^{\#} = kT/h$. Τὸ ὁλοκλήρωμα τοῦτο, "RRK ὁλοκλήρωμα", διὰ δεδομένην τιμὴν τοῦ s , δίδει τὴν μεταβολὴν τῆς k_{exp} μετὰ τῆς συγκεντρώσεως (πιέσεως) $[A]$. Αἱ τιμαί τοῦ s , αἱ ὁποῖαι δίδουν τὰ καλύτερα ἀποτελέσματα μετὰ τὰ πειραματικὰ δεδομένα, εἶναι περίπου τὸ ἡμισυ τοῦ ὁλικοῦ ἀριθμοῦ τῶν βαθμῶν ἐλευθερίας δονήσεως τοῦ μορίου.

Τροποποιήσις τῆς θεωρίας αὐτῆς, ἡ ὁποία λαμβάνει ὑπ' ὄψιν τὴν ἀναρμονικότητα τῶν δονήσεων, ὡς καὶ τὴν ἐνέργειαν μηδενός, καὶ ἡ ὁποία δίδει καλύτερα ἀποτελέσματα χαρακτηρίζεται ὡς θεωρία RRKM.

5.2.4 Θεωρία Slater

Κατὰ τὴν θεωρίαν Hinshelwood ἰσχύει:

$$\begin{aligned} k_2 &= 0 && \text{διὰ } \epsilon < \epsilon^* \\ k_2 &= \text{σταθερόν} && \text{διὰ } \epsilon \geq \epsilon^* \end{aligned} \quad (5.45)$$

Κατὰ τὴν θεωρίαν RRK ἰσχύει:

$$\begin{aligned} k_2 &= 0 && \text{διὰ } \epsilon < \epsilon^* \\ k_2 &= k^* \left(\frac{\epsilon - \epsilon^*}{\epsilon} \right)^{s-1} && \text{διὰ } \epsilon \geq \epsilon^* \end{aligned} \quad (5.49)$$

Ἡ θεωρία Slater διαφέρει τῆς θεωρίας RRR κατά τό ὅτι τό μόριον θεωρεῖται ὡς σύνολον μῆ συνεζευγμένων ἀρμονικῶν ταλαντωτῶν. Ἐπίσης δέν ἐπιτρέπεται ἀνταλλαγή ἐνεργείας ἐντός τοῦ μορίου. Ἡ ἀντίδρασις θά λάβῃ χώραν ὅταν μία κρίσιμος συντεταγμένη, δηλαδή τό μήκος δεσμοῦ ἢ συνδυασμός μηκῶν δεσμῶν, ὑπερβῇ δεδομένην τιμήν. Τοῦτο θά συμβῇ ὅταν οἱ διάφοροι τρόποι δονήσεως εὔρεθοῦν, καταλλήλως, ἐν φάσει, ὥστε τό εὔρος τῆς δονήσεως τοῦ δεσμοῦ, ὁ ὁποῖος θά διασπασθῇ, νά ὑπερβῇ δεδομένην κρίσιμον τιμήν.

Ἐκ τῆς θεωρήσεως τῆς καμπύλης τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας διατομικοῦ μορίου προκύπτει ὅτι διάσπασις τοῦ μορίου θά λάβῃ χώραν ὅταν ἡ ἀπόστασις μεταξὺ τῶν ἀτόμων αὐξηθῇ κατά μίαν κρίσιμον ἀπόστασιν r_0 .

Ὁ Slater δέχεται ὅτι ἡ δόνησις εἶναι ἀρμονική καί μεταβολή τῆς ἀποστάσεως r (ἀπομάκρυνσις) τῶν ἀτόμων μετά τοῦ χρόνου, δι' ἀρμονικὴν κίνησιν, δίδεται ὑπὸ τῆς σχέσεως:

$$r = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{D}} \cos 2\pi\nu t \quad (5.56)$$

ὅπου ε ἡ ὀλική ἐνέργεια, D ἡ σταθερά δυνάμεως καί ν ἡ συχνότης. Ἡ συνθήκη διὰ τὴν ὁποίαν τό μόριον ἔχει ἐπαρκῆ ἐνέργειαν, ὥστε ἡ ἀπόστασις r νά λάβῃ τὴν κρίσιμον τιμήν r_0 , δίδεται ὑπὸ τῆς σχέσεως:

$$\sqrt{\frac{2\varepsilon}{D}} \geq r_0 \quad \text{εἴτε} \quad \varepsilon \geq \frac{Dr_0^2}{2} \quad (5.57)$$

Οἷονδήποτε μόριον τό ὁποῖον περιέχει ἐπαρκῆ ἐνέργειαν, ἡ ὁποία ικανοποιεῖ τὴν ἀνισότητα (5.57), θά διασπασθῇ. Τό κλάσμα τῶν μορίων τὰ ὁποῖα ἔχουν ἐνέργειαν μεγαλύτεραν τῆς ε^* εἶναι $e^{-\varepsilon^*/kT}$ καί ἡ σταθερά ταχύτητος διὰ τὴν διάσπασιν θά εἶναι

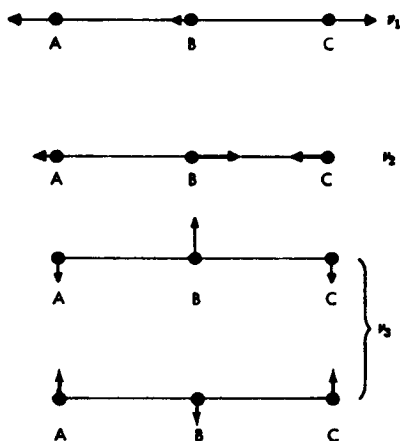
$$k = \nu e^{-\varepsilon^*/kT} \quad (5.58)$$

ὅπου ν ἡ συχνότης διασπάσεως τοῦ μορίου.

Αἱ δονήσεις εἰς πολυατομικόν μόριον, εἰς τό ὁποῖον ἐκάστη μετατόπισις ὑπακούει εἰς τὸν νόμον τοῦ Hooke, δύνανται νά εἶναι ἐξαιρετικῶς πολύπλοκοι. Εἶναι, ἐν τούτοις, δυ-

νατή ή αναπαράστασις τῆς συνθέτου δονήσεως, δι' ὠρισμένον ἀριθμὸν ἀπλῶν δονήσεων, αἱ ὁποῖαι καλοῦνται κανονικαὶ μοφαὶ δονήσεως. Εἰς μίαν τοιαύτην δόνησιν ὄλα τὰ ἄτομα τοῦ μορίου ταλαντοῦνται ἐν φάσει καὶ μέ τὴν αὐτὴν συχνότητα.

Ἐπὶ παραδείγματι διὰ τὸ γραμμικὸν τριατομικὸν μόριον θά ἔχωμεν:



Ἐξ αὐτῶν αἱ v_1 καὶ v_2 εἶναι δονήσεις τάσεως, δηλαδὴ ἀντιστοιχοῦν εἰς ἐπιμήκυνσιν καὶ συσπείρωσιν τοῦ μορίου, ἐνῶ αἱ ἄλλαι δύο, v_3 εἶναι δονήσεις κάμψεως. Αἱ τελευταῖαι διαφέρουν μεταξύ των κατὰ τὸ ὅτι ἡ μία λαμβάνει χώραν ἐπὶ τοῦ ἐπιπέδου τοῦ χάρτου, ἐνῶ ἡ ἄλλη ἔχει διεύθυνσιν κάθετον πρὸς τὸ ἐπίπεδον τοῦ χάρτου.

Αἱ δύο αὐταὶ δονήσεις κατὰ τὴν θεωρίαν ἔχουν τὴν αὐτὴν συχνότητα καὶ διὰ τοῦτο καλοῦνται ἐκφυλισμέναι.

Διὰ τὴν διάσπασιν τοῦ γραμμικοῦ τριατομικοῦ μορίου $A-B-C$ εἰς $A+B+C$, ἡ κρίσιμος παράμετρος εἶναι ἡ ἀπόστασις $B-C$. Ἐκ τῶν διαφόρων τρόπων δονήσεως, μόνον δύο τρόποι δονήσεως v_1 καὶ v_2 δύνανται νὰ προκαλέσουν μεταβολὴν εἰς τὰς ἀποστάσεις τοῦ δεσμοῦ $B-C$ καὶ συνεπῶς μόνον αὐταὶ πρέπει νὰ ληφθοῦν ὑπ' ὄψιν.


 v_1 (συμμετρική δόνησις)

 v_2 (άντισυμμετρική δόνησις)

Όταν αϊ δονήσεις αΰται, αϊ όποζαι συνεισφέρουν εϊς τήν μεταβολήν τοϋ μήκους τοϋ δεσμοϋ B-C, εϋρεθοϋν έν φάσει, ώ-στε ή άπόστασις B-C νά άποκτήσῃ τήν κρίσιμον τιμήν, τότε τό μόριον θά διασπασθῇ.

Ένῶ, κατά τήν θεωρίαν RPK, θεωρεΐται ότι τό μόριον έν-εργοποιεΐται, εφ' όσον ή κρίσιμος ένέργεια κατανέμεται με-ταξύ τών τεσσάρων τρόπων δονήσεως, κατά Slater πρέπει ή έν-έργεια αΰτή νά κατανεμηθῇ εϊς τάς δύο δονήσεις τάσεως, και τοϋτο άποτελεΐ έναντι τῆς θεωρίας RPK, μίαν πλέον περιορι-στικήν συνθήκην. Εϋρέθη, πειραματικῶς, ότι ή ταχύτης ένερ-γοποιήσεως εΐναι μικροτέρα τῆς προβλεπομένης ύπό τῆς θεω-ρίας Slater και ώς έκ τούτου άπαιτεΐται τροποποίησης αΰ-τῆς.

Τό πλεονέκτημα τῆς θεωρίας Slater εΐναι ή διατύπωσις μηχανισμοϋ διά τοϋ όποΐου έν ενεργόν μόριον ύφίσταται διά-σπασιν. Άποδίδεται δηλαδή ίδιαιτέρα βαρύτης εϊς δεδομένην άπεικόνισιν τοϋ ενεργοϋ συμπλοκου. Η αντίληψις ότι έν έν-εργόν μόριον καθίσταται ενεργόν σύμπλοκον, όταν μία κρί-σιμος παράμετρος (άπομάκρυνσις) λάβῃ μίαν δεδομένην τιμήν, εΐναι πλέον ρεαλιστική τών προηγουμένων θεωριών.

Πρέπει όμως νά ληφθῇ ύπ' όψιν ότι ή μή σύζευξις τών τα-λαντωτῶν, ή όποία δίδει και μικροτέρας τιμάς, πιθανῶς δέν εΐναι άπολύτως όρθή.