ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 6

6.1. Ἐπίδρασις τῆς θερμοκρασίας ἐπί τῆς ταχύτητος τῶν ἀντιδράσεων

Ἡ ταχύτης τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων εἶναι πολύ εὐαίσθητος εἰς μεταβολάς τῆς θερμοκρασίας. Ἐπί παραδείγματι, ἡ παρατήρησις ἔδειξεν ὅτι ἡ ταχύτης τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων, εἰς τήν θερμοκρασίαν δωματίου, αὐξάνεται κατά παράγοντα 2 ἤ 3 δι'αὔξησιν τῆς θερμοκρασίας κατά 10^0C, ἐνῷ ἡ μέση κινητική ἐνέργεια αὐξάνεται κατά 3% περίπου. Ἄρα, ἐφ'ὅσον ἡ ταχύτης τῶν ἀντιδράσεων αὐξάνεται πολύ περισσότερον τῆς μέσης κινητικῆς ἐνεργείας, ἔπεται ὅτι ἡ μέση κινητική ἐνέργεια δέν δύναται νά εἶναι ὁ παράγων ὁ καθορίζων τήν ταχύτητα τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων. Ἐπίσης, ἐκ τῶν γνωστῶν περί τῆς ταχύτητος ἀντιδράσεων, προκύπτει ὅτι ἐνῷ διά μίαν ἀντίδρασιν πρώτης τάξεως ἀπαιτεῖται αὔξησις τῆς ἀρχικῆς συγκεντρώσεως κατά 100% διά νά διπλασιασθῇ ἡ σταθερά ταχύτητος, τό αὐτό ἀποτέλεσμα ἐπιτυγχάνεται δι'αὐξήσεως τῆς θερμοκρασίας μόνον κατά 10^0C.

Ἡ ἐξάρτησις τῆς ταχύτητος τῶν ἀντιδράσεων ἐκ τῆς θερμοκρασίας δύναται νά εἶναι διαφόρων μορφῶν ὡς π.χ. εἰς τό σχῆμα (6.1).

Ἡ μορφή I εἶναι ἡ πλέον τυπική μορφή. Ἡ μορφή II παριστᾷ ἐκρηκτικήν ἀντίδρασιν ἐνῷ ἡ μορφή III παρατηρεῖται εἰς ἐνζυματικάς ἀντιδράσεις.

Σχ. 6.1.

Τήν ἐξήγησιν ἐπί τῆς ἐξαρτήσεως τῆς ταχύτητος τῶν ἀντιδράσεων ἐκ τῆς θερμοκρασίας ἔδωσεν ὁ Arrhenius, δεχθείς ὅτι τά κανονικά μόρια δέν λαμβάνουν μέρος είς τήν χημικήν ἀντίδρασιν. Μόνον τά μόρια τά ὁποῖα ἔχουν ἐνέργειαν μεγαλυτέραν μιᾶς κρισίμου τιμῆς, ἡ ὁποία καλεῖται "ἐνέργεια ἐνεργοποιήσεως", εἶναι ἱκανά πρός ἀντίδρασιν. Τό ποσοστόν τῶν ἐνεργῶν μορίων εἶναι λίαν μικρόν καί εἶναι ἀποτέλεσμα τῶν θερμικῶν συγκρούσεων μεταξύ τῶν μορίων, αἱ ὁποῖαι δύνανται νά δώσουν είς ἕν μόριον ἐνέργειαν μεγαλυτέραν τῆς μέσης τιμῆς.

Θεωρήσωμεν ἐπί παραδείγματι μίαν ἀντίδρασιν πρώτης τάξεως. Ὁ ἀριθμός N_a τῶν ἐνεργῶν μορίων, μέ ἐνέργειαν ε_a δίδεται ὑπό τῆς σχέσεως:

$$N_a = N \frac{g_a e^{-\varepsilon_a/kT}}{\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}} = N \frac{g_a e^{-\varepsilon_a/kT}}{f} \qquad (6.1)$$

ὅπου f ἡ συνάρτησις καταμερισμοῦ (partition function). Ἐάν ἡ πιθανότης ἀντιδράσεως, κατά sec, ἑνός ἐνεργοῦ μορίου εὑρισκομένου είς τήν ἐνεργειακήν κατάστασιν a εἶναι k_a, τότε ὁ ἀριθμός τῶν κατά sec ἀντιδρώντων μορίων θά εἶναι:

$$-\frac{dN}{dt} = N \frac{\sum_a k_a g_a e^{-\varepsilon_a/kT}}{\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}} \qquad (6.2)$$

Δι' ἀντίδρασιν πρώτης τάξεως ἰσχύει $k_1 = -1/N(dN/dt)$. Ἄρα:

$$k_1 = \frac{\sum_a k_a g_a e^{-\varepsilon_a/kT}}{\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}} \qquad (6.3)$$

Διά παραγωγίσεως ὡς πρός τήν θερμοκρασίαν, θεωροῦντες τήν πιθανότητα τῆς ἀντιδράσεως τῶν ἐνεργῶν μορίων, k_a, ὡς σταθεράν, θά ἔχωμεν:

$$\frac{dk_1}{dT}=\frac{\sum_a k_a g_a e^{-\varepsilon_a/kT}\frac{\varepsilon_a}{kT^2}}{\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}-\frac{\sum_a k_a g_a e^{-\varepsilon_a/kT}\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}\frac{\varepsilon_i}{kT^2}}{(\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT})^2} \quad (6.4)$$

καί

$$kT^2\frac{d\ln k_1}{dT}=\frac{\sum_a k_a g_a e^{-\varepsilon_a/kT}\varepsilon_a}{\sum_a k_a g_a e^{-\varepsilon_a/kT}}-\frac{\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}\varepsilon_i}{\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}} \quad (6.5)$$

Παρατηροῦμεν ὅτι ὁ πρῶτος ὅρος εἶναι ἡ μέση ἐνέργεια ε* τῶν ἐνεργῶν μορίων καί ὁ δεύτερος ὅρος ἡ μέση ἐνέργεια ὅλων τῶν μορίων. Συνεπῶς:

$$\frac{d\ln k_1}{dT}=\frac{\varepsilon^*-\bar{\varepsilon}}{kT^2} \quad (6.6)$$

Ὁ Arrhenius χρησιμοποιῶν τήν ἔννοιαν τῆς ἐνεργείας ἐνεργοποιήσεως κατέληξεν εἰς σχέσιν μεταξύ τῆς σταθερᾶς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως καί τῆς θερμοκρασίας ὡς ἑξῆς: Θεωρήσωμεν τήν ἀντίδρασιν

$$A + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} C + D \quad (6.7)$$

Ἡ σταθερά ἰσορροπίας αὐτῆς εἶναι, κατά τά γνωστά,

$$K_c=\frac{k_1}{k_{-1}} \quad (6.8)$$

καί ἡ μεταβολή τῆς K_c μετά τῆς θερμοκρασίας

$$\frac{d\ln K_c}{dT}=\frac{\Delta E}{RT^2} \quad (6.9)$$

Βάσει τῆς ἐξισώσεως (6.8) ἔχομεν:

$$\begin{aligned}\frac{d\ln k_1}{dT}-\frac{d\ln k_{-1}}{dT}&=\frac{\Delta E}{RT^2}\\ &=\frac{E_1-E_{-1}}{RT^2} \quad (6.10)\end{aligned}$$

ἡ ὁποία δύναται νά διασπασθῇ ὡς ἑξῆς:

$$\frac{d\ln k_1}{dT}=\frac{E_1}{RT^2}+I \quad \text{καί} \quad \frac{d\ln k_{-1}}{dT}=\frac{E_{-1}}{RT^2}+I \qquad (6.11)$$

ὅπου I σταθερά, ἴση πρός μηδέν. Ἐπομένως ἡ μεταβολή τῆς ταχύτητος ἀντιδράσεως, k , μετά τῆς θερμοκρασίας εἶναι γενικῶς:

$$\frac{d\ln k}{dT}=\frac{E}{RT^2} \qquad (6.12)$$

Συγκρίνοντες τήν ἐξίσωσιν αὐτήν μέ τήν ἐξίσωσιν (6.6)

$$\frac{d\ln k_1}{dT}=\frac{\varepsilon^*-\bar{\varepsilon}}{kT^2}$$

εὑρίσκομεν:

$$E = N_L(\varepsilon^*-\bar{\varepsilon})$$

Τά ἐνεργά μόρια πρέπει νά ἔχουν τιμάς πολύ μεγαλυτέρας τῆς μέσης τιμῆς $\bar{\varepsilon}$, καί συνεπῶς ἡ μέση κινητική ἐνέργεια δέν δύναται νά εἶναι ὁ καθοριστικός παράγων τῆς χημικῆς ἀντιδράσεως. Ὑποθέτοντες ὅτι τό E δέν μεταβάλλεται μετά τῆς θερμοκρασίας (καί τοῦτο εἶναι μόνον κατά προσέγγισιν ἀκριβές) ἐκ τῆς ἐξισώσεως 6.12, ἔχομεν:

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \text{σταθερά} \qquad (6.13)$$

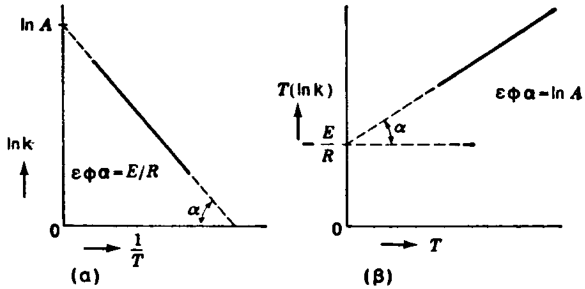
Ἐπομένως:

$$k=Ae^{-E/RT} \qquad (6.14)$$

ὅπου A ὁ παράγων συχνότητος τῆς ἀντιδράσεως, E ἡ ἐνέργεια ἐνεργοποιήσεως καί $e^{-E/RT}$ ὁ παράγων Boltzmann.

Αἱ ἐξισώσεις (6.12), (6.13) καί (6.14), εἶναι τρεῖς ἰσοδύναμοι ἐξισώσεις, ἐκφράζουσαι τό αὐτό ἀποτέλεσμα.

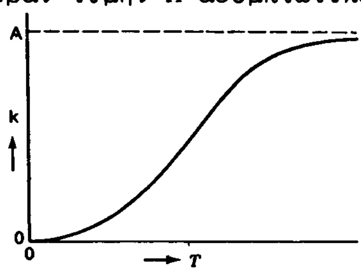
Αἱ σταθεραί A καί E προσδιορίζονται πειραματικῶς ἐκ διαγραμμάτων $\ln k=f(1/T)$ καί $T\ln k=f(T)$. Τό σχῆμα (6.2) δίδει τήν ἐξάρτησιν τῆς σταθερᾶς ταχύτητος ἐκ τῆς θερμοκρασίας.



Σχ. 6.2.

Πέραν ὅμως τῆς συμφωνίας τῶν πειραματικῶν δεδομένων, μεγαλυτέρας σπουδαιότητος εἶναι ἡ βασική ἰδέα τοῦ Arrhenius ὡς πρός τήν ἑρμηνείαν τῆς ἐξισώσεως, ἤτοι τήν σημασίαν τῶν ἐνεργῶν μορίων.

Ἕν διάγραμμα k=f(T), βάσει τῆς ἐξισώσεως (6.14), θά ἔχῃ τήν μορφήν τοῦ σχήματος (6.3). Παρατηροῦμεν ὅτι ἡ . k λαμβάνει τήν σταθεράν τιμήν A ἀσυμπτωτικῶς.



Σχ. 6.3.

6.2. Θεωρίαι ἐπί τῆς ταχύτητος τῶν ἀντιδράσεων

Ὑπάρχουν δύο θεωρητικαί προσεγγίσεις εἰς τό πρόβλημα τῆς ταχύτητος τῶν ἀντιδράσεων. Ἡ πρώτη καλεῖται θ ε ω ρ ί α τ ῶ ν σ υ γ κ ρ ο ύ σ ε ω ν καί ἡ δευτέρα θ ε ω ρ ί α τ ῆ ς μ ε τ α β α τ ι κ ῆ ς κ α τ α σ τ ά σ ε ω ς.

6.2.1. Θεωρία συγκρούσεων

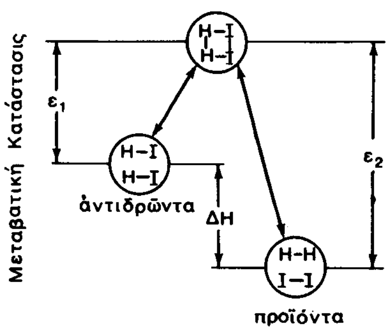
Μολονότι αἱ περισσότερον μελετηθεῖσαι ἀντιδράσεις εἶναι αἱ ὁμοιογενεῖς ἀντιδράσεις ἐν διαλύματι, ἐν τούτοις αἱ ἀντιδράσεις εἰς ἀέριον φάσιν εἶναι περισσότερον πρόσφοροι εἰς θεωρητικήν ἐπεξεργασίαν. Ἡ πλέον ἴσως ἄμεσος μέθοδος διά τήν μελέτην τῶν ταχυτήτων τῶν ἀντιδράσεων εἶναι ὁ ὑπολογισμός τῆς συχνότητος τῶν συγκρούσεων τῶν ἀντιδρώντων μορίων.

῾Η βάσις τῆς θεωρίας συγκρούσεων εἶναι ὅτι διά νά λάβῃ χώραν χημική ἀντίδρασις μεταξύ δύο μορίων, πρέπει πρῶτον ταῦτα νά συγκρουσθοῦν. ᾿Εάν δέ ἑκάστη σύγκρουσις ὡδήγει εἰς χημικήν ἀντίδρασιν, ἔπρεπε, ἐφ'ὅσον ἡ συχνότης τῶν συγκρούσεων εἶναι λίαν μεγάλη, αἱ χημικαί ἀντιδράσεις νά περατῶνται εἰς χρόνον πολύ μικρότερον τοῦ συνήθως παρατηρουμένου.

᾿Εάν π.χ. ἔχωμεν τήν ἀντίδρασιν

$$2HJ \rightleftarrows H_2 + J_2$$

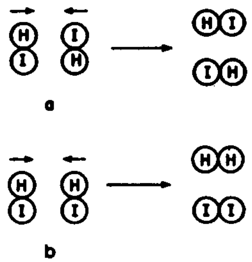
γνωρίζομεν ὅτι πρέπει νά διασπασθῇ ὁ δεσμός H–J πρίν ἤ σχηματισθοῦν οἱ δεσμοί H–H καί J–J. Τοῦτο σημαίνει ὅτι τά συγκρουόμενα μόρια πρέπει νά ἔχουν ἐπαρκῆ ἐνέργειαν διά τόν σκοπόν αὐτόν.Μέ ἄλλους λόγους, κατά τήν ἀντίδρασιν, πρέπει τά ἄτομα τῶν μορίων νά διέλθουν διά μιᾶς ἀπεικονίσεως ἡ ὁποία ἀντιστοιχεῖ εἰς μεγαλυτέραν δυναμικήν ἐνέργειαν ἔναντι ἐκείνης τῶν ἀντιδρώντων καί προϊόντων τῆς ἀντιδράσεως. ῾Η ἀπεικόνισις αὐτή χαρακτηρίζεται ὡς μεταβατική κατάστασις καί παρίσταται εἰς τό σχῆμα (6.4).



Σχ. 6.4.

῾Η διαφορά μεταξύ τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας τῶν ἀντιδρώντων καί τῆς μεταβατικῆς καταστάσεως παρίσταται διά τοῦ ε_1 καί ἀποτελεῖ τήν ἐνέργειαν ἐνεργοποιήσεως. ᾿Αναγκαία συνθήκη διά νά λάβῃ χώραν ἡ ἀντίδρασις εἶναι τά δύο συγκρουόμενα μόρια νά ἔχουν διαθέσιμον μίαν ποσότητα ἐνεργείας, διά τήν διεργασίαν ένεργοποιήσεως, ἴσην ή μεγαλυτέραν τῆς ε_1. Ὅλα ὅμως τά ζεύγη μορίων τά ὁποῖα ἔχουν τήν ἀπαιτουμένην ἐνέργειαν ἐνεργοποιήσεως δέν ἀντιδροῦν διά τῆς συγκρούσεως. Κατά τήν στιγμήν τῆς συγκρούσεως,διά νά λάβῃ χώραν ἡ ἀντί - δρασις,πρέπει νά ἱκανοποιῶνται καί ἕτεραι συνθῆκαι,ὡς π.χ. ὁ σχετικός προσανατολισμός τῶν μορίων. Τοῦτο παρίσταται εἰς τό σχῆμα (6.5).

'Εάν ὁ προσανατολισμός τῶν δύο μορίων HJ εἶναι ὁ (α), ἡ διάσπασις τοῦ δεσμοῦ H-J ὁδηγεῖ εἰς τόν σχηματισμόν δύο νέων μορίων HJ,τά ὁποῖα δέν διακρίνονται μεταξύ των. 'Εάν ὅμως ὁ προσανατολισμός αὐτῶν εἶναι ὁ (b) ἔχομεν σχηματισμόν H_2 καί J_2. Συνεπῶς πρέπει νά δεχθῶμεν ὅτι μία σύγκρουσις μεταξύ δύο μορίων δέν ὁδηγεῖ πάντοτε εἰς χημικήν ἀντίδρασιν διότι:



Σχ. 6.5.

α) Δέν ἔχουν ταῦτα τήν ἀπαιτουμένην ἐνέργειαν ἐνεργο - ποιήσεως καί β) ὁ σχετικός προσανατολισμός τῶν συγκρουο - μένων μορίων δέν εὐνοεῖ τήν ἀντίδρασιν. 'Υπάρχουν καί ἄλλοι περιορισμοί ὡς π.χ. ἡ σύνδεσις δύο ἀτόμων, $2A \longrightarrow A_2$,ἀπαιτεῖ τριμοριακήν σύγκρουσιν δηλαδή τήν παρουσίαν τρίτου σώματος πρός ἀπόδοσιν τῆς ἐπί πλέον ἐνεργείας κλπ.

'Εκ τῆς κινητικῆς θεωρίας τῶν ἀερίων εἴδομεν ὅτι ἡ συχνότης συγκρούσεων μεταξύ δύο μορίων A καί B κινουμένων μέ ταχύτητας καθοριζομένας ἀπό τήν κατανομήν Maxwell-Boltzmann δίδεται ὑπό τῆς ἐξισώσεως:

$$Z_{AB} = \sigma_{AB}^2 N_A N_B \sqrt{\frac{8\pi RT}{\mu}} \tag{6.15}$$

ὅπου $\sigma_{AB} = \frac{1}{2}(\sigma_A + \sigma_B)$, $\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$ ἡ ἀνηγμένη μᾶζα,καί N_A, N_B ὁ ἀριθμός μορίων εἰς τήν μονάδα ὄγκου. Παρατηροῦμεν ὅτι ἡ συχνότης τῶν συγκρούσεων μεταξύ τῶν μορίων A καί B εἶναι ἀνάλογος τοῦ γινομένου τῶν συγκεντρώσεων τῶν μορίων A καί B, καί συνεπῶς, διά στοιχειώδεις ἀντιδράσεις, ἀντιστοιχεῖ εἰς ἀντίδρασιν δευτέρας τάξεως, ἀλλά ἡ ἐξάρτησις ἐκ τῆς $T^{1/2}$ δέν συμφωνεῖ μέ τήν ἐξίσωσιν Arrhenius. Ἐάν q εἶναι τό κλάσμα τῶν ἐνεργῶν συγκρούσεων, τό ὁποῖον ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς θερμοκρασίας καί τῆς φύσεως τῶν ἀντιδρώντων μορίων, τότε ἡ ταχύτης ἀντιδράσεως

$$A + B \longrightarrow \text{προϊόντα} \tag{6.16}$$

συμφώνως πρός τήν θεωρίαν συγκρούσεων, θά εἶναι:

$$-\frac{dN_A}{dt} = -\frac{dN_B}{dt} = \upsilon = qZ_{AB} \tag{6.17}$$

$$= q\sigma_{AB}^2 N_A N_B \sqrt{\frac{8\pi RT}{\mu}} \tag{6.18}$$

Ἡ ταχύτης, ἐνταῦθα, καθορίζεται ὡς ὁ ἀριθμός τῶν ἐνεργῶν συγκρούσεων κατά cm^3 καί sec.

Δι' ὅμοια μόρια, θά ἔχωμεν:

$$\upsilon = qZ_{AA} = q\sigma^2 2\sqrt{\frac{\pi kT}{m}} \tag{6.19}$$

Τό πρόβλημα, ἤδη, συνίσταται εἰς τόν ὑπολογισμόν τοῦ ποσοστοῦ τῶν μορίων τά ὁποῖα ἔχουν ἐνέργειαν ἴσην ἤ μεγαλυτέραν μιᾶς κρισίμου τιμῆς ε_s^0.

Γνωρίζομεν ἐκ τῆς κινητικῆς θεωρίας ὅτι, εἰς τρισορθογώνιον σύστημα συντεταγμένων, ἡ πυκνότης πιθανότητος εἰς τόν χῶρον τῶν ταχυτήτων εἶναι

$$\rho = \frac{dN_{uvw}}{du dv dw} = N\, f(u) f(v) f(w) \tag{6.20}$$

$$= NA^3 e^{-\beta^2(u^2+v^2+w^2)}$$

ὅπου $A=(m/2\pi kT)^{1/2}$, $\beta^2 = m/2kT$, $f(u), f(v), f(w)$

αἱ ἀντίστοιχοι συναρτήσεις κατανομῆς ταχυτήτων καί $c^2=u^2+v^2+w^2$.

Ἄρα ἡ πιθανότης νά εὕρωμεν μόριον μέ συνιστώσας ταχύτητος ταυτοχρόνως μεταξύ u καί u+du, v καί v+dv, w καί w+dw εἶναι:

$$\frac{dN_{uvw}}{N} = A^3 e^{-\beta^2(u^2+v^2+w^2)} dudvdw \tag{6.21}$$

Κατ'ἀναλογίαν, διά s βαθμούς ἐλευθερίας, ἤτοι διά s δευτεροβαθμίους ὅρους, θά ἔχωμεν:

$$P_{u_1 \cdots u_s} = A^s e^{-\beta^2(u_1^2+u_2^2+\cdots+u_s^2)} du_1 du_2 \ldots du_s \tag{6.22}$$

Ἡ $r_s^2 = u_1^2+u_2^2+\cdots+u_s^2$ ἀποτελεῖ ἀκτινικήν συντεταγμένην.
Εἰς τόν χῶρον τριῶν διαστάσεων τό ποσοστόν τῶν μορίων μέ ταχύτητας μεταξύ c καί c+dc εἶναι:

$$\frac{dN_c}{N} = A^3 e^{-\beta^2 c^2} dV \tag{6.23}$$

ὅπου dV ὁ ὄγκος τοῦ σφαιρικοῦ φλοιοῦ.

Εἰς τόν χῶρον τῶν s διαστάσεων ὁ σφαιρικός φλοιός εἶναι ὑπερσφαιρικός φλοιός. Ὁ ὄγκος τῆς σφαίρας εἰς τόν χῶρον τῶν s διαστάσεων δίδεται ὑπό τῆς σχέσεως:

$$V_s = \pi^{s/2} \frac{r_s^s}{\Gamma(s/2+1)} \tag{6.24}$$

ὅπου Γ(s/2+1) ἡ "γάμμα συνάρτησις" καί $\Gamma(s/2+1) = \frac{s}{2}!$, καί γενικῶς $\Gamma(x+1) = x! = x\Gamma(x)$.
Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (6.24) λαμβάνομεν:

$$dV_s = \pi^{s/2} \frac{s r_s^{s-1}}{\Gamma(s/2+1)} dr_s \tag{6.25}$$

καί ἐφ'ὅσον $(s/2)\Gamma(s/2) = \Gamma(s/2+1)$ ἡ προηγουμένη ἐξίσωσις γράφεται:

$$dV_s = 2\pi^{s/2} \frac{r_s^{s-1}}{\Gamma(s/2)} dr_s \tag{6.26}$$

Ἀντικαθιστῶντες ὅπου $du_1 du_2 \ldots du_s$ διά τοῦ dV_s λαμβάνομεν:

$$P_{r_s} = A^s e^{-\beta^2 r_s^2} \frac{2\pi^{s/2} r_s^{s-1} dr_s}{\Gamma(s/2)} \tag{6.27}$$

'Αλλά ἐκ τῆς σχέσεως $\varepsilon_s = \frac{1}{2} m r_s^2$ ἔχομεν:

$$d\varepsilon_s = m r_s \, dr_s \,, \quad \sqrt{r_s} = \sqrt{\frac{2\varepsilon_s}{m}} \,, \quad m r_s = \sqrt{2m\varepsilon_s}$$

καί

$$dr_s = \frac{d\varepsilon_s}{m r_s} = \frac{d\varepsilon_s}{\sqrt{2\varepsilon_s m}}$$

Δι'ἀντικαταστάσεως τῶν τιμῶν τούτων εἰς τήν ἐξίσωσιν (6.27) λαμβάνομεν:

$$Pr_s = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{s/2} e^{-\varepsilon_s/kT} \frac{2\pi^{s/2} (2\varepsilon_s/m)^{\frac{s}{2}-\frac{1}{2}}}{\Gamma(s/2)} \frac{d\varepsilon_s}{(2\varepsilon_s m)^{1/2}} \qquad (6.28)$$

ἡ ὁποία ἁπλοποιεῖται εἰς:

$$Pr_s = \frac{1}{\Gamma(s/2)} \left(\frac{\varepsilon_s}{kT}\right)^{s/2-1} e^{-\varepsilon_s/kT} \frac{d\varepsilon_s}{kT} \qquad (6.29)$$

'Η σχέσις αὐτή ἀποτελεῖ τήν κατανομήν τῆς ἐνεργείας τῶν μορίων μεταξύ s δευτεροβαθμίων ὅρων.

Τό ποσοστόν F_s τῶν μορίων μέ ἐνέργειαν μεγαλυτέραν μιᾶς κρισίμου τιμῆς ε_s^o εὑρίσκεται δι'ὁλοκληρώσεως συναρτήσεως πιθανότητος Pr_s μεταξύ τῶν ὁρίων ε_s^o ἕως ∞, ἤτοι:

$$F_s = \int_{\varepsilon_s^o}^{\infty} \frac{1}{\Gamma(s/2)} \left(\frac{\varepsilon_s}{kT}\right)^{s/2-1} e^{-\varepsilon_s/kT} \frac{d\varepsilon_s}{kT} \qquad (6.30)$$

Τό ὁλοκλήρωμα εἶναι τῆς μορφῆς

$$\int_{x_o}^{\infty} x^m e^{\alpha x} dx = \frac{x^m e^{\alpha x}}{\alpha} - \frac{m}{\alpha} \int_{x_o}^{\infty} x^{m-1} e^{\alpha x} dx$$

$$= e^{\alpha x} \left[\frac{x^m}{\alpha} - \frac{m x^{m-1}}{\alpha^2} + \frac{m(m-1)x^{m-2}}{\alpha^3} + \cdots\right]_{x_o}^{\infty} \qquad (6.31)$$

'Εάν θέσωμεν $\varepsilon_s = x$ καί $\alpha = -\frac{1}{kT}$ θά ἔχωμεν:

$$F_s = \frac{1}{\Gamma(s/2)\,(kT)^{s/2}} \int_{x_o}^{\infty} e^{\alpha x} x^{s/2-1} dx \qquad (6.32)$$

Κατ'ἀναλογίαν λαμβάνομεν:

$$F_s = \frac{1}{\Gamma(s/2)\,(kT)^{s/2}}\; e^{\alpha x} \left[\frac{x^{s/2-1}}{\alpha} - \frac{(s/2-1)\,x^{s/2-2}}{\alpha^2} + \frac{(s/2-1)\,(s/2-2)\,x^{s/2-3}}{\alpha^3} + \cdots\right]_0^{\infty} \quad (6.33)$$

'Εφ'ὅσον α εἶναι ἀρνητικόν, ἡ τιμή τοῦ ὁλοκληρώματος εἰς τό ἀνώ - τερον ὅριον εἶναι, κατ'ἀνάγκην, μηδενική διότι $e^{\alpha x}$ εἶναι μη-δέν. Εἰς τό κατώτερον ὅριον λαμβάνομεν:

$$F_s = -\frac{1}{\Gamma(s/2)\,(kT)^{s/2}}\; e^{-\varepsilon_s^0/kT} \left[-kT(\varepsilon_s^0)^{s/2-1} - (kT)^2\left(\frac{s}{2}-1\right)(\varepsilon_s^0)^{s/2-2} - \cdots\right]$$

$$= \frac{1}{\Gamma(s/2)}\; e^{-\varepsilon_s^0/kT} \left[\left(\frac{\varepsilon_s^0}{kT}\right)^{s/2-1} + \left(\frac{s}{2}-1\right)\left(\frac{\varepsilon_s^0}{kT}\right)^{s/2-2} + \cdots\right]$$

$$= \frac{1}{\Gamma(s/2)}\; e^{-\varepsilon_s^0/kT} \left(\frac{\varepsilon_s^0}{kT}\right)^{s/2-1}\left[1 + \left(\frac{s}{2}-1\right)\left(\frac{\varepsilon_s^0}{kT}\right)^{-1} + \cdots\right] \quad (6.34)$$

Εἰς τήν περίπτωσιν κατά τήν ὁποίαν $\varepsilon_s^0/kT \gg 1$ ἡ σειρά λαμβάνει τήν τιμήν 1, καθ'ὅσον οἱ πέραν τῆς μονάδος ὅροι περιέχοντες kT/ε_s^0, $(kT/\varepsilon_s^0)^2$ ... καθίστανται ταχέως λίαν μικροί καί συνε - πῶς δύνανται νά παραμεληθοῦν.
Κατά συνέπειαν εἰς τήν περίπτωσιν ταύτην λαμβάνομεν

$$F_s = \frac{1}{\Gamma(s/2)}\; e^{-\varepsilon_s^0/kT} \left(\frac{\varepsilon_s^0}{kT}\right)^{s/2-1} \quad (6.35)$$

Εἴπομεν ἀνωτέρω ὅτι, διά νά λάβῃ χώραν χημική ἀντίδρα - σις, πρέπει τά συγκρουόμενα μόρια νά ἔχουν ἐνέργειαν μεγα - λυτέραν μιᾶς κρισίμου τιμῆς. 'Ως πρός τό εἶδος τῆς ἐνεργείας αὐτῆς, ἡ ἁπλῆ θεωρία τῶν συγκρούσεων διά τήν χημικήν κινητι-κήν δέχεται ὅτι δέν εἶναι ἡ ὁλική κινητική ἐνέργεια τῶν δύο συγκρουομένων μορίων, ἡ ὁποία θά προκαλέσῃ τήν χημικήν ἀντί-δρασιν οὔτε ἀκόμη ἡ σχετική κινητική ἐνέργεια, ἀλλά εἰς τάς διαμοριακάς συγκρούσεις, τό τμῆμα ἐκεῖνο τῆς σχετικῆς κινη - τικῆς ἐνεργείας, τό ὁποῖον ἀντιστοιχεῖ εἰς τήν συνιστῶσαν τῆς σχετικῆς ταχύτητος τῶν δύο μορίων κατά μῆκος τῆς εὐθείας, ἡ ὁποία συνδέει τά κέντρα τῶν δύο μορίων κατά τήν στιγμήν τῆς συγκρούσεως. Μέ ἄλλους λόγους μόνον οἱ δύο βαθμοί ἐλευθερίας τῆς μεταφορικῆς ἐνεργείας, δηλαδή μόνον δύο δευτεροβάθμιοι ὅροι, συνεισφέρουν εἰς τήν ἐνέργειαν ἐνεργοποιήσεως, ἤτοι μόνον αἱ συνιστῶσαι ταχύτητος κατά τήν διεύθυνσιν τῶν δύο κέντρων τῶν μορίων εἶναι ἀποτελεσματικαί διά τήν ἀντίδρασιν. Συνεπῶς, ἐφ'ὅσον ἔχομεν δύο δευτεροβαθμίους ὅρους, δύο βαθμούς ἐλευθερίας μεταφορικῆς ἐνεργείας, ὡς προβλέπει ἡ θεωρία τῶν συγκρούσεων, τότε βάσει τῆς ἀνωτέρω σχέσεως, προκύπτει ὅτι τό ποσοστόν τῶν μορίων μέ ἐνέργειαν $\varepsilon \geqslant \varepsilon_s^0$ θά εἶναι:

$$F_s = \frac{N_{\varepsilon \geqslant \varepsilon_s^0}}{N} = e^{-\varepsilon_s^0/kT}$$

$$= e^{-E/RT} \qquad (6.36)$$

δηλαδή ὁ παράγων Boltzmann. E εἶναι ἡ ἐνέργεια ἐνεργοποιήσεως κατά γραμμομόριον.

Τό γινόμενον τοῦ ὁλικοῦ ἀριθμοῦ Z_{AB} τῶν συγκρούσεων μεταξύ τῶν μορίων A καί B καί τοῦ ποσοστοῦ τῶν μορίων τά ὁποῖα ἔχουν ἐνέργειαν ἴσην ἤ μεγαλυτέραν τοῦ E, exp(-E/RT), δίδει τήν ταχύτητα ἀντιδράσεως:

$$\upsilon = -\frac{dN_A}{dt} = -\frac{dN_B}{dt} = qZ_{AB}$$

$$= Z_{AB}\, e^{-E/RT} \qquad (6.37)$$

εἴτε

$$= \sigma_{AB}^2\, N_A N_B \sqrt{\frac{8\pi RT}{\mu}}\, e^{-E/RT} \qquad (6.38)$$

ὅπου N_A, N_B $\left(\frac{\mu\acute{o}\rho\iota\alpha}{cm^3}\right)$, Z_{AB} ὁ ἀριθμός συγκρούσεων κατά cm^3 καί sec.

Αἱ συγκεντρώσεις N_A, N_B μετατρέπονται εἰς C_A, C_B (moles/lit) ὡς ἑξῆς:

$$C_A = \frac{N_A}{N_L} 10^3 \left(\frac{\text{moles}}{\text{lit}}\right) , \quad C_B = \frac{N_B}{N_L} 10^3 \left(\frac{\text{moles}}{\text{lit}}\right)$$

εἴτε

$$N_A = \frac{N_L C_A}{10^3} , \quad N_B = \frac{N_L C_B}{10^3}$$

καί

$$\frac{dN_A}{dt}=\frac{N_L}{10^3}\frac{dC_A}{dt} \quad , \qquad \frac{dN_B}{dt}=\frac{N_L}{10^3}\frac{dC_B}{dt} \qquad (6.39)$$

Ἑπομένως ἡ ἐξίσωσις (6.38) γράφεται:

$$-\frac{N_L}{10^3}\frac{dC_A}{dt}=-\frac{N_L}{10^3}\frac{dC_B}{dt}=\sigma_{AB}^2\frac{N_L}{10^3}C_A\frac{N_L}{10^3}C_B\sqrt{\frac{8\pi RT}{\mu}}\;e^{-E/RT}$$

$$-\frac{dC_A}{dt}=-\frac{dC_B}{dt}=\sigma_{AB}^2\frac{N_L}{10^3}C_A C_B\sqrt{\frac{8\pi RT}{\mu}}\;e^{-E/RT} \qquad (6.40)$$

Ἐάν E=0, τότε:

$$Z_{AB}=\sigma_{AB}^2\frac{N_L}{10^3}C_A C_B\sqrt{\frac{8\pi RT}{\mu}} \qquad (6.41)$$

Ἡ προηγουμένη ἀντίδρασις

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

γραφομένη ὡς

$$-\frac{dC_A}{dt}=kC_A C_B$$

δίδει:

$$k=\sigma_{AB}^2\frac{N_L}{10^3}\sqrt{\frac{8\pi RT}{\mu}}\;e^{-E/RT}\;(\text{lit.mole}^{-1}.\text{sec}^{-1}) \qquad (6.42)$$

$$A=\sigma_{AB}^2\frac{N_L}{10^3}\sqrt{\frac{8\pi RT}{\mu}}\qquad (\text{lit.mole}^{-1}.\text{sec}^{-1}) \qquad (6.43)$$

Αἱ διαστάσεις τοῦ A συμπίπτουν μέ τήν σταθεράν ταχύτητος. Δι'ἀντίδρασιν πρώτης τάξεως ἡ A ἔχει διαστάσεις sec^{-1} καί διά τοῦτο χαρακτηρίζεται ὡς παράγων συχνότητος. Ἡ τελευταία σχέσις ἐπιτρέπει τόν προσδιορισμόν τοῦ A ἐκ τῆς μοριακῆς διαμέτρου (π.χ. ἐκ μετρήσεων τοῦ ἰξώδους).

Εἰς πολλάς περιπτώσεις ἀντιδράσεων, κυρίως εἰς ἀντιδράσεις μέ πολυπλοκώτερα μόρια, αἱ εὑρισκόμεναι τιμαί εἶναι αἰσθητῶς μικρότεραι τῶν ὑπολογιζομένων ἐκ τῆς θεωρίας συγκρούσεων. Τοῦτο σημαίνει ὅτι ἕτεροι παράγοντες, ἐκτός τῆς συχνότητος συγκρούσεων καί τῆς ἐνεργείας ἐνεργοποιήσεως,δύνανται νά ἐπηρεάζουν τήν ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως.Οὕτως εἰσάγεται ὁ παράγων πιθανότητος ἤ στερεοχημικός παράγων, P, ὁ ὁποῖος, ὡς ἐλέχθη, σχετίζεται μέ τόν προσανατολισμόν τῶν ἀντιδρώντων μορίων. Τό γεγονός ὅτι ἀπαιτεῖται διά τήν ἀντίδρασιν εἷς βαθμός προσανατολισμοῦ (τάξεως) ὑποδηλοῖ ὅτι πρέπει νά ὑπεισέλθῃ, είς μίαν βαθυτέραν ἀντιμετώπισιν τοῦ προβλήματος τῆς κινητικῆς τῶν ἀντιδράσεων, ἡ ἔννοια τῆς ἐντροπίας. Είς τήν θεωρίαν συγκρούσεων ὁ παράγων P ἀποτελεῖ μέτρον τῆς ἀποκλίσεως μεταξύ τῶν τιμῶν ἐκ τῆς θεωρίας καί τοῦ πειράματος. Ἡ ἐξίσωσις (6.14), κατά ταῦτα, γράφεται γενικῶς:

$$k=PZ\ e^{-E/RT} \qquad (6.44)$$

Είς μερικάς ἀντιδράσεις μέ ἁπλᾶ μόρια εὑρέθη ὅτι ἡ τιμή P εἶναι πλησίον τῆς μονάδος, ἐνῷ είς ἀντιδράσεις μέ πολύπλοκα μόρια ἡ τιμή τοῦ P εἶναι μικροτέρα τῆς μονάδος κατά πολλάς τάξεις μεγέθους.

Δοθέντος ὅτι $Z_{AB} \sim T^{1/2}$ ἡ σταθερά ταχύτητος γράφεται:

$$k = BT^{1/2}e^{-E/RT} \qquad (6.45)$$

ὅπου $B=\sigma_{AB}^2\left(\frac{8\pi R}{\mu}\right)^{1/2} P$, ἤτοι παράγων ἀνεξάρτητος τῆς θερμοκρασίας.

Ἄρα:

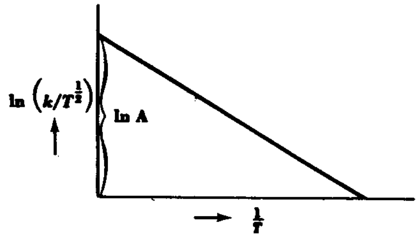
$$\ln k=\ln B+\frac{1}{2}\ln T-\frac{E}{RT} \qquad (6.46)$$

καί

$$\frac{d\ln k}{dT}=\frac{1}{2}\frac{d\ln T}{dT}+\frac{E}{RT^2}=(E+\frac{1}{2}RT)/RT^2 \qquad (6.47)$$

Είς τό διάγραμμα $\ln(k/T^{1/2})=f(1/T)$ λαμβάνομεν εὐθεῖαν μέ κλίσιν $-E/RT$, σχῆμα (6.6).

Είς τήν περίπτωσιν κατά τήν ὁποίαν τό διάγραμμα $\ln(k/T^{1/2}) = =f(1/T)$ δέν δίδει εὐθεῖαν, συνάγεται ὅτι, ἐφ᾽ὅσον θεωροῦμεν τό ὑπόδειγμα τῶν σκληρῶν σφαιρῶν, ὁ στερεοχημικός παράγων P ἐξαρτᾶται σοβαρῶς ἐκ τῆς θερ-



Σχ. 6.6.

μοκρασίας. Είς πολλάς άντιδράσεις εὑρέθη ὅτι $1/2\ RT \ll E$ καί οὕτως εἰς τάς περιπτώσεις αὐτάς δυνάμεθα νά λάβωμεν τήν προσεγγιστικήν σχέσιν

$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

6.2.2. Θεωρία τῆς μεταβατικῆς καταστάσεως

῾Η βάσις τῆς θεωρίας αὐτῆς, ἡ ὁποία χαρακτηρίζεται καί ὡς θεωρία τοῦ ἐνεργοῦ συμπλόκου ἤ τῶν ἀπολύτων ταχυτήτων, εἶναι ὅτι ὅλαι αἱ χημικαί ἀντιδράσεις λαμβάνουν χώραν διά σχηματισμοῦ ἑνός ἐνδιαμέσου ἐνεργοῦ συμπλόκου, τό ὁποῖον θεωρεῖται ὅτι εὑρίσκεται ἐν ἰσορροπίᾳ μετά τῶν ἀντιδρώντων, μολονότι ἡ ὁλική χημική ἀντίδρασις εἶναι μή ἀντιστρεπτή , κατά τό σχῆμα:

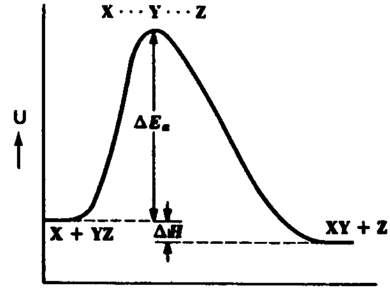
$$A + B \rightleftharpoons C^* \longrightarrow \text{προϊόντα} \qquad (6.48)$$

Κατά ταῦτα, ὁ σχηματισμός τῶν προϊόντων δέν ἐπηρεάζεται σοβαρῶς ἀπό τήν ἰσορροπίαν μεταξύ τοῦ ἐνεργοῦ συμπλόκου C^* καί τῶν ἀντιδρώντων Α καί Β.

῾Ως ἤδη ἐλέχθη ἡ μεταβατική κατάστασις ἀντιστοιχεῖ εἰς μεγαλυτέραν ἐνέργειαν ἔναντι τῶν ἀντιδρώντων καί προϊόντων τῆς ἀντιδράσεως, καί δημιουργεῖ ἕν φράγμα δυναμικῆς ἐνεργείας μεταξύ τελικῆς καί ἀρχικῆς καταστάσεως. Πρέπει νά τονισθῇ ὅτι τό ἐνεργόν σύμπλοκον (ἤ μεταβατική κατάστασις) δέν εἶναι ἐνδιάμεσον προϊόν. ᾿Αντιστοιχεῖ ἁπλῶς εἰς μίαν ἰδιαιτέραν ἀπεικόνισιν τοῦ συστήματος κατά τήν μετάβασιν αὐτοῦ ἀπό τήν ἀρχικήν εἰς τήν τελικήν κατάστασιν. ῾Η διαφορά μεταξύ τῆς ἐνεργείας τοῦ ἐνεργοῦ συμπλόκου καί τῶν ἀντιδρώντων, δι᾿ἐξώθερμον ἀντίδρασιν, εἶναι τό φράγμα ἐνεργοποιήσεως, τό ὁποῖον ταυτίζεται εἰς τήν περίπτωσιν αὐτήν μέ τήν ἐνέργειαν ἐνεργοποιήσεως διά τόν σχηματισμόν τοῦ ἐνεργοῦ συμπλόκου. ῾Η διαφορά μεταξύ τῆς ἐνεργείας τῶν προϊόντων καί ἀντιδρώντων ἀποτελεῖ τήν θερμότητα τῆς ἀντιδράσεως, μίαν καθαρῶς θερμοδυναμικήν ἰδιότητα. Δι᾿ ἐνδόθερμον ἀντίδρασιν ἡ ἐνέργεια ἐνεργοποιήσεως εἶναι τό ἄθροισμα τοῦ φράγματος δυναμικῆς ἐνεργείας καί τῆς θερμότητος ἀντιδρά -

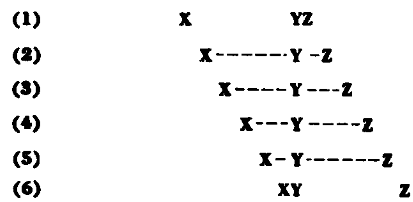
σεως, σχῆμα (6.7).
Ἄς ἴδωμεν τήν μορφήν τοῦ φράγματος τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας. Θεωρήσωμεν τήν ἀντίδρασιν μεταξύ ἑνός ἀτόμου X καί τοῦ μορίου YZ πρός σχηματισμόν τοῦ μορίου XY καί τοῦ ἀτόμου Z, ἤτοι:

$$X + YZ = XY + Z \quad (6.49)$$



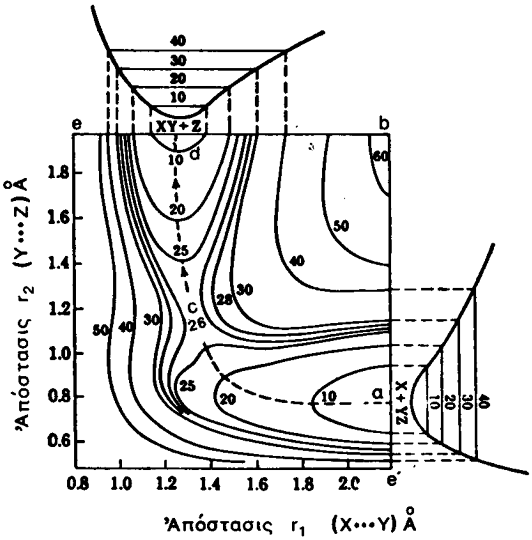
Σχ. 6.7.

Τό ἄτομον X πρέπει νά προσεγγίση τό μόριον YZ, ν'ἀντιδράση μετ'αὐτοῦ καί νά ἐκδιώξη τό Z. Ἡ πορεία αὔτη ἐμφαίνεται εἰς τό σχῆμα (6.8).
Εἰς τό ἐνδιάμεσον, μεταξύ 2 καί 5, στάδιον ἔχομεν τόν σχηματισμόν ἐνεργοῦ συμπλόκου.



Σχ. 6.8.

Γενικῶς ἡ πρόοδος μιᾶς τοιαύτης ἀντιδράσεως δύναται νά μελετηθῆ διά συσχετισμοῦ πρός ἕν διάγραμμα δυναμικῆς ἐνεργείας, εἰς τό ὁποῖον ἡ δυναμική ἐνέργεια τοῦ τριατομικοῦ τούτου συστήματος καθορίζεται συναρτήσει τῆς σχετικῆς ἀποστάσεως τῶν τριῶν ἀτόμων. Διά τήν γραφικήν παράστασιν τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας τοῦ συστήματος, συναρτήσει τῶν τριῶν τούτων μεταβλητῶν, ἀπαιτεῖται χῶρος τεσσάρων διαστάσεων. Μία τοιαύτη ἀπεικόνισις εἶναι δυσχερής καί ὡς ἐκ τούτου περιοριζόμεθα εἰς δύο συντεταγμένας, ὑποθέτοντες ὅτι τά ἄτομα εὑρίσκονται ἐπί εὐθείας γραμμῆς. Ἡ τοιαύτη ἐπιλογή, ὡς ἐδείχθη ὑπό τοῦ London, ἀντιστοιχεῖ εἰς τήν μικροτέραν ἐνέργειαν ἐνεργοποιήσεως καί συνεπῶς εἰς τήν πλέον εὐνοϊκήν συνθήκην διά τήν ἀντίδρασιν. Ὑπό τόν περιορισμόν τοῦτον αἱ δύο συντεταγμέναι δύνανται νά εἶναι αἱ ἀποστάσεις R_{X-Y} καί R_{Y-Z}. Ἡ ἐπιφάνεια τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας τοῦ συστήματος προκύπτει ἐκ τῆς γραφικῆς παραστάσεως τῆς U_{XYZ} ἔναντι τῶν δύο συντεταγμένων R_{X-Y} καί R_{Y-Z}. Ἡ τοιαύτη παράστασις ἐπί τριῶν διαστάσεων ἀντικαθίσταται δι'ἀπεικονίσεως τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας διά ἰσοενεργειακῶν καμπυλῶν ἐπί τοῦ ἐπιπέδου τῶν δύο ἀποστάσεων, ὡς εἰς τό σχῆμα (6.9).



Σχ. 6.9.

'Υποθέτομεν ὅτι μέχρις ὅτου τό X προσεγγίσει τό Y, εἰς ἀπόστασιν ἴσην περίπου πρός τήν ἀπόστασιν τοῦ ἐνεργοῦ συμπλόκου, δέν ὑπάρχει ἀντίδρασις μεταξύ X καί YZ. 'Υπό τάς συνθήκας αὐτάς ἀναμένεται ὅτι ἡ ἐνέργεια ἀμφοτέρων, τοῦ X-Y, τοῦ Z εὑρισκομένου εἰς ἄπειρον ἀπόστασιν, καί τοῦ Y-Z, τοῦ X εὑρισκομένου ἐπίσης εἰς ἄπειρον ἀπόστασιν, ἀντιστοιχεῖ εἰς τήν συνάρτησιν Morse. Δηλαδή ὅταν τό εἰσερχόμενον ἤ ἀπερχόμενον εἶδος εὑρίσκεται εἰς ἄπειρον ἀπόστασιν, τό σύστημα συμπεριφέρεται ὡς ἁπλοῦν XY ἤ YZ μόριον. Εἰς ἐνδιάμεσον ἀπόστασιν, κατά τήν ὁποίαν οὔτε τό X οὔτε τό Z εὑρίσκονται εἰς ἄπειρον ἀπόστασιν, ἡ ἐνέργεια τοῦ συστήματος πρέπει νά παρίσταται δι'ἑνός συνδυασμοῦ τῶν δύο συναρτήσεων Morse, ὥστε ἡ ἐπιφάνεια δυναμικῆς ἐνεργείας (ἰσοενεργειακή) νά ἔχῃ τ'ἀντίστοιχα χαρακτηριστικά.

Τό τμῆμα εἰς τό κάτω δεξιόν μέρος τοῦ σχήματος παριστᾶ τήν ἐνέργειαν τῶν ἀντιδρώντων X+YZ, ἐφ'ὅσον τά Y καί Z εὑρίσκονται εἰς τήν κανονικήν των ἀπόστασιν (ἀπόστασιν ἰσορροπίας) ἐνῷ τό X εὑρίσκεται μακράν τοῦ Y, ἤτοι r_2 εἶναι μικρόν καί r_1 μεγάλο.

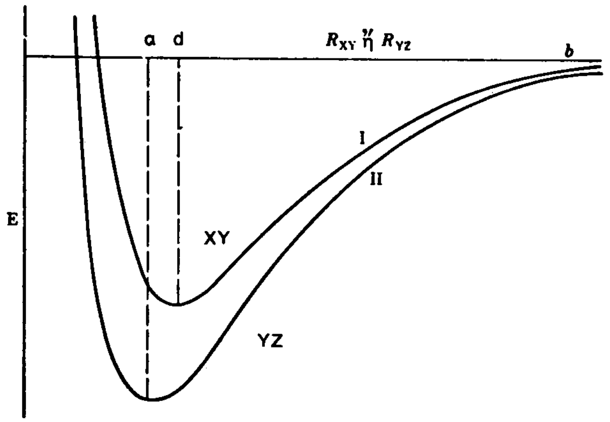
$$X \overset{r_1}{\cdots\cdots} Y \overset{r_2}{\text{—}} Z \qquad (6.50)$$

Ἡ ὡς ἄνω κατάστασις χημικῶς γράφεται: X + YZ (σημεῖον α)καί ἡ δυναμική ἐνέργεια αὐτῆς εἶναι ἐλαχίστη.

Ἡ τελική κατάστασις, μέ r_1 μικρόν καί r_2 μεγάλο, ἤτοι:

$$X \overset{r_1}{\text{—}} Y \overset{r_2}{\cdots\cdots} Z \qquad (6.51)$$

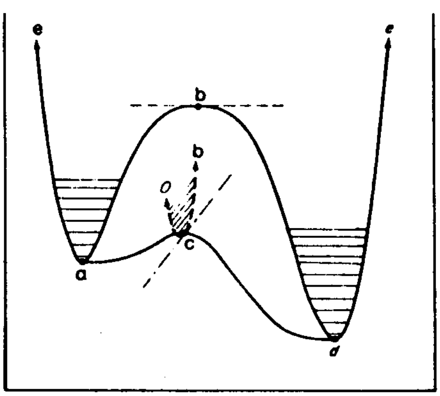
ἀντιστοιχοῦσα, χημικῶς, εἰς τήν βασικήν κατάστασιν τῶν προϊόντων XY+Z, παρίσταται εἰς τό ἄνω ἀριστερόν μέρος τοῦ διαγράμματος (σημεῖον d). Τό σημεῖον b παριστᾶ κατάστασιν τῆς πλήρους διασπάσεως τοῦ συστήματος X+Y+Z εἰς ἄτομα. Ἡ περιοχή περί τό b εἶναι ἐπίπεδος, καθ'ὅσον ἡ ἐνέργεια τοῦ συστήματος τῶν τριῶν ἀτόμων εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς θέσεως αὐτῶν, διότι ταῦτα εὑρίσκονται ἐπαρκῶς ἀπομεμακρυσμένα μεταξύ των. Τομή κάθετος ἐπί τοῦ ἐπιπέδου τοῦ χάρτου διερχομένη διά τῆς εὐθείας a-b δίδει τήν καμπύλην I τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας διατομικοῦ μορίου YZ, εἰς τό σχῆμα (6.10), καθ'ὅσον τό X εὑρίσκεται μακράν τοῦ YZ καί ἑπομένως ἡ ἐνέργεια ἐξαρτᾶται



Σχ. 6. 10.

ἐκ τῆς ἀποστάσεως R_{YZ}. Ὁμοίως ἡ ἀντίστοιχος τομή, διερχο -

μένη διά τῆς εὐθείας d-b, δίδει ἀντιστοίχως τήν καμπύλην τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας τοῦ μορίου XY, καθ'ὅσον τό Z εὑρίσκεται μακράν τοῦ XY, καί συνεπῶς ἡ ἐνέργεια ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς ἀποστάσεως R_{XY}. Εἰς τό σχῆμα ὑπετέθη ὅτι ἡ ἐνέργεια διασπάσεως τοῦ XY εἶναι μεγαλυτέρα τῆς ἀντιστοίχου τοῦ YZ. Ἡ ἐνέργεια δέν θά μεταβληθῇ ταχέως μετά τῆς ἀποστάσεως R_{XY} εἰς γειτονικάς θέσεις τῆς a-b, οὔτε μετά τῆς ἀποστάσεως R_{YZ} εἰς γειτονικάς θέσεις τῆς b-d, καθ'ὅσον αἱ μεταβολαί αὐταί ἀντιστοιχοῦν εἰς κίνησιν τῶν ἀτόμων Z ἤ X τά ὁποῖα ἤδη εὑρίσκονται μακράν τοῦ μορίου. Συνεπῶς θά ἔχωμεν εἰς τό ἄνω ἀριστερόν καί κάτω δεξιόν τμῆμα τῶν ἰσοενεργειακῶν καμπυλῶν "κοιλάδας" δυναμικῆς ἐνεργείας καί εἰς τήν περιοχήν b "ὀροπέδιον" μεγάλης ἐνεργείας. Αἱ δύο ὡς ἄνω καμπύλαι Morse ἀποδίδονται εἰς τό σχῆμα (6.11).



Σχ. 6.11.

Εἶναι προφανές ὅτι, κατά τήν πορείαν τῆς ἀντιδράσεως X+YZ = XY+Z, πρέπει τό σύστημα νά διέλθῃ ἐκ τοῦ κάτω δεξιοῦ μέρους τοῦ σχήματος εἰς τό ἄνω ἀριστερόν τοιοῦτον. Ἡ ἀτραπός ἡ ὁποία ἀπαιτεῖ τήν ἐλαχίστην ἐνέργειαν παρίσταται διά διακεκομμένης γραμμῆς. Ἀκολουθοῦντες τήν ἀτραπόν τῆς ἀντιδράσεως δυνάμεθα νά ἔχωμεν μίαν ἔνδειξιν τῆς σχετικῆς θέσεως τριῶν ἀτόμων κατά τήν πορείαν τῆς ἀντιδράσεως. Κατά τήν προσέγγισιν τοῦ Χ εἰς τό μόριον ΥΖ, ἡ ἀπόστασις μεταξύ Υ καί Ζ δέν ἐπηρεάζεται αἰσθητῶς. Τό Χ κατά τήν προσέγγισιν ὑφίσταται ἄπωσιν καί ἐπιβραδύνεται. Ἐπομένως ἡ δυναμική ἐνέργεια τοῦ συστήματος αὐξάνει. Ἡ ἄπωσις αὐτή εἶναι ὑπεύθυνος διά τήν ἐνέργειαν ἐνεργοποιήσεως. Ἄνευ αὐτῆς ὅλαι αἱ ἐξώθερμοι ἀντιδράσεις θά εἶχον μηδενικήν ἤ μικράν ἐνέργειαν ἐνεργοποιήσεως καί θά ἦσαν λίαν ταχεῖαι μή δυνάμεναι νά μετρηθοῦν. Ἡ ἄπωσις προκαλεῖται ἐκ τῆς ἀλληλεπιδράσεως τῶν ἠλεκτρονιακῶν στιβάδων καί τῆς ἀπώσεως τῶν πυρήνων κατά τήν προσέγγισιν. Ὅσον ὅμως τό ἄτομον Χ προσεγγίζει περισσότερον τό μόριον ΥΖ, ἡ ἀπόστασις μεταξύ τῶν Υ καί Ζ αὐξάνει μέχρις ὅτου σχηματισθῇ τό ἐνεργόν σύμπλοκον Χ····Υ···Ζ εἰς τό σημεῖον c, τό ὁποῖον ἀντιστοιχεῖ εἰς τήν μεγίστην δυναμικήν ἐνέργειαν τῆς ἀτραποῦ, ὅτε ἡ ἀπόστασις μεταξύ Χ καί Υ εἶναι συγκρίσιμος πρός τήν ἀπόστασιν μεταξύ Υ καί Ζ, οὕτως ὥστε τό Υ δύναται νά συνενωθῇ εἴτε μετά τοῦ Χ εἴτε μετά τοῦ Ζ. Ἐάν συνενωθῇ μετά τοῦ Χ, λαμβάνει χώραν ἡ ἀντίδρασις.

Ἐπίσης ἡ μεταβολή τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας κατά μῆκος τῆς διακεκομμένης γραμμῆς, ἡ ὁποία καλεῖται συντεταγμένη τῆς ἀντιδράσεως, παρίσταται εἰς τό σχῆμα (6.7).

Κατά τήν μετάβασιν ἐκ τῆς ἀρχικῆς εἰς τήν τελικήν κατάστασιν, ἡ δυναμική ἐνέργεια κατ'ἀρχάς αὐξάνει, φθάνει ἕν μέγιστον καί μετά ταῦτα ἐλαττοῦται. Ἡ ἀπόστασις ΔE_a ἀποτελεῖ μέτρον τῆς ἐνεργείας ἐνεργοποιήσεως.

Ἐπανερχόμενοι εἰς τό σχῆμα (6.11) παρατηροῦμεν ὅτι ἡ acd παριστᾶ τήν ἀτραπόν τῆς ἐλαχίστης δυναμικῆς ἐνεργείας μεταξύ ἀντιδρώντων καί προϊόντων. Τό σημεῖον c κείμενον εἰς τό μέγιστον τῆς ἀτραποῦ μεταξύ τῶν δύο κοιλάδων, ἀποτελεῖ τήν μεταβατικήν κατάστασιν. Εἶναι ἡ πλέον πιθανή ἀπεικόνισις ἀλλά καί ὄχι ἡ μοναδική. Τό σχῆμα δεικνύει πόσον εὐκολώτερον ὁδεύει ἡ ἀντίδρασις διά μέσου τοῦ ἐνεργοῦ συμπλόκου c ἤ διά μέσου τοῦ b, τό ὁποῖον ἀντιστοιχεῖ εἰς πλήρη διάσπασιν εἰς ἄτομα. Ἡ καμπύλη ocb δεικνύει ὅτι τό c ἀντιστοιχεῖ, ταυτοχρόνως, εἰς ἐλάχιστον δυναμικῆς ἐνεργείας καθέτως πρός τήν συντεταγμένην άντιδράσεως.

Ὁ κύριος σκοπός τῆς κατασκευῆς ἐπιφανειῶν δυναμικῆς ἐνεργείας εἶναι ὁ ὑπολογισμός τῆς ἐνεργείας ἐνεργοποιήσεως δεδομένης ἀντιδράσεως.

Ὁ ὑπολογισμός ὅμως τῶν ἐπιφανειῶν δυναμικῆς ἐνεργείας εἶναι ἐξαιρετικῶς δύσκολος, καί δι'ἀντιδράσεις μέ περισσότερα τῶν τριῶν ἀτόμων σχεδόν ἀδύνατος. Εἰς ὡρισμένας περιπτώσεις εἶναι δυνατή μία προσεγγιστική λύσις, διά τῆς θεωρήσεως μέρους ἤ μερῶν τοῦ ἀντιδρῶντος μορίου ὡς ἁπλοῦ ἀτόμου, τό ὁποῖον δέν μεταβάλλεται κατά τήν ἀντίδρασιν.

Ἐπί παραδείγματι δυνάμεθα νά μελετήσωμεν τήν ἀντίδρασιν

$$RX+N\alpha \longrightarrow N\alpha^{+}X^{-}+R$$

θεωροῦντες τήν ἀλκυλομάδα ὡς ἁπλοῦν ἄτομον καί τό ἐνεργόν σύμπλοκον $N\alpha^{+}\cdots\cdots X^{-}\cdots\cdots R$ ὡς εὐθύγραμμον. Ἀλλ'ἀκόμη καί εἰς πολύ ἁπλᾶς περιπτώσεις ὁ ὑπολογισμός τῆς ἐπιφανείας δυναμικῆς ἐνεργείας γίνεται διά δραστικῶν προσεγγίσεων. Τό κύριον χαρακτηριστικόν τῶν ἀνωτέρω εἶναι ἡ σαφής φυσική εἰκών τήν ὁποίαν δίδουν. Ἡ θεωρία τῆς μεταβατικῆς καταστάσεως δύναται νά μελετηθῇ εἰς τρία στάδια: 1) τήν κατασκευήν τῶν ἐπιφανειῶν δυναμικῆς ἐνεργείας ἐκ τῶν ὁποίων, κατ'ἀρχήν, δύναται νά ὑπολογισθῇ ἡ ἐνέργεια ἐνεργοποιήσεως 2) τήν διατύπωσιν τῆς ἐξισώσεως τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως διά τῆς στατιστικῆς μηχανικῆς καί 3) τήν διατύπωσιν τῆς σταθερᾶς ταχύτητος καί παράγοντος συχνότητος τῆς ἀντιδράσεως, συναρτήσει τῶν θερμοδυναμικῶν καταστατικῶν συναρτήσεων αἱ ὁποῖαι χαρακτηρίζουν τό ἐνεργόν σύμπλοκον καί τά ἀντιδρῶντα.

6.2.3. Στατιστικός ὑπολογισμός τῆς ἐξισώσεως ταχύτητος ἀντιδράσεων

Θεωρήσωμεν τήν γενικήν ἀντίδρασιν

$$A + B \rightleftarrows C^{*} \longrightarrow \text{προϊόντα} \qquad (6.52)$$

ἔχοντες ὑπ'ὄψιν τό σχῆμα (6.7), τό ὁποῖον δίδει τήν μεταβολήν τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας τοῦ συστήματος συναρτήσει τῆς συντεταγμένης τῆς ἀντιδράσεως.

Θεωροῦμεν ὅτι τό ἐνεργόν σύμπλοκον $C^{\#}$: α) εὑρίσκεται εἰς τό μέγιστον τῆς καμπύλης τοῦ φράγματος δυναμικοῦ, β) εὑρίσκεται ἐν ἰσορροπίᾳ μετά τῶν ἀντιδρώντων Α καί Β, γ) Ὁ σχηματισμός τῶν προϊόντων δέν ἐπηρεάζει σοβαρῶς τήν ἰσορροπίαν, καί δ) τό ἐνεργόν σύμπλοκον ἔχει ὅλας τάς ἰδιότητας ἑνός κανονικοῦ μορίου, ἐκτός τοῦ ὅτι εἷς δονητικός βαθμός ἐλευθερίας, ἐκ τῶν συνολικῶν 3N, μετετράπη εἰς μεταφορικόν βαθμόν ἐλευθερίας.

Ὁ βαθμός αὐτός ἐλευθερίας, διά τήν κίνησιν ἀπό τήν μίαν πλευράν τοῦ φράγματος δυναμικοῦ εἰς τήν ἄλλην, περιορίζεται ἐντός τῆς ἀποστάσεως δ, ἡ ὁποία καθορίζει τήν περιοχήν ὑπάρξεως τοῦ ἐνεργοῦ συμπλόκου, ἤτοι τήν μεταβατικήν κατάστασιν.

Ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως δίδεται ἐκ τῆς συγκεντρώσεως ἰσορροπίας τῶν ἐνεργῶν συμπλόκων, $C^{\#}$, καί τῆς συχνότητος μετά τῆς ὁποίας ταῦτα διέρχονται τό φράγμα δυναμικοῦ. Ἡ συχνότης μετά τῆς ὁποίας τά ἐνεργά σύμπλοκα διασχίζουν τό φράγμα δυναμικοῦ εἶναι:

$$\nu = \frac{1}{\tau} = \frac{\bar{\upsilon}}{\delta} \qquad (6.53)$$

ὅπου $\bar{\upsilon}$ εἶναι ἡ μέση ταχύτης τοῦ συμπλόκου μετά τῆς ὁποίας διασχίζει τό φράγμα δυναμικοῦ καί τ ὁ χρόνος διασχίσεως τοῦ φράγματος. Ἄρα:

ταχύτης ἀντιδράσεως = (συγκέντρωσις συμπλόκου)·(συχνότης)

$$= [C^{\#}]\,\frac{\bar{\upsilon}}{\delta} \qquad (6.54)$$

Ἡ μέση ταχύτης, $\bar{\upsilon}$, τῶν ἐνεργῶν συμπλόκων, μετά τῆς ὁποίας αὐτά κινοῦνται κατά μῆκος τῆς συντεταγμένης τῆς ἀντιδράσεως, δηλαδή κατά τήν διεύθυνσιν τῆς διασπάσεως αὐτῶν, εὑρίσκεται, κατά τά γνωστά, ἴση πρός:

$$\bar{\upsilon}=\int_0^\infty \upsilon f(\upsilon)\,d\upsilon=\int_0^\infty \upsilon\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-\frac{m^{\#}\upsilon^2}{2kT}}\,d\upsilon$$

$$=\left(\frac{kT}{2\pi m^{\#}}\right)^{1/2} \tag{6.55}$$

$m^{\#}=m_A+m_B$ εἶναι ἡ μᾶζα τοῦ ἐνεργοῦ συμπλόκου.

Ἄρα ἡ ἐξίσωσις (6.54) γράφεται:

$$\text{Ταχύτης} = \left[C^{\#}\right]\left(\frac{kT}{2\pi m^{\#}}\right)^{1/2}\frac{1}{\delta} \tag{6.56}$$

Ἐκ τῆς ἰσορροπίας

$$A + B \rightleftarrows C^{\#}$$

ἔχομεν:

$$K^{\#}=\frac{[C^{\#}]}{[A][B]} \tag{6.57}$$

καί ἄρα:

$$[C^{\#}] = K^{\#}[A][B] \tag{6.58}$$

Ἀντικαθιστῶντες τήν τιμήν ταύτην $C^{\#}$ εἰς τήν ἐξίσωσιν (6.56) λαμβάνομεν:

$$\text{ταχύτης ἀντιδράσεως} = \frac{K^{\#}}{\delta}\left(\frac{kT}{2\pi m^{\#}}\right)^{1/2}[A][B] \tag{6.59}$$

Ἡ ταχύτης ὅμως ἀντιδράσεως δίδεται, κατά τά γνωστά, ἐκ τῆς σχέσεως:

$$\text{ταχύτης ἀντιδράσεως} = k_r[A][B] \tag{6.60}$$

ὅπου k_r ἡ σταθερά ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως.

Ἐκ τῶν δύο τούτων ἐξισώσεων λαμβάνομεν:

$$k_r = \frac{K^{\#}}{\delta}\left(\frac{kT}{2\pi m^{\#}}\right)^{1/2} \tag{6.61}$$

Τό ἑπόμενον βῆμα εἶναι νά ἐκφράσωμεν τήν σταθεράν ἰσορροπίας $K^{\#}$ διά τῶν συναρτήσεων καταμερισμοῦ. Αὕτη δίδεται, κατά τά γνωστά, ὑπό τῆς σχέσεως:

$$K^{*}=\frac{f_{*}^{0}}{f_{A}^{0}f_{B}^{0}}\,e^{-\Delta E_{0}^{*}/RT}=\frac{f_{*}^{0}}{f_{A}^{0}f_{B}^{0}}\,e^{-E_{0}^{*}/RT} \qquad (6.62)$$

ὅπου αἱ συναρτήσεις καταμερισμοῦ $f_{*}^{0}, f_{A}^{0}, f_{B}^{0}$ ἀναφέρονται εἰς τήν μονάδα ὄγκου καί ΔE_{0}^{*} εἶναι ἡ διαφορά μεταξύ τῆς ἐνεργείας τῆς θεμελιώδους στάθμης, κατά γραμμομόριον, τοῦ ἐνεργοῦ συμπλόκου καί τῶν ἀντιδρώντων, εὑρισκομένων ἐπίσης εἰς τήν θεμελιώδη στάθμην.

Ἄρα ἡ ΔE_{0}^{*} εἶναι ἡ ἐνέργεια ἐνεργοποιήσεως E_{0}^{*} διά τήν διεργασίαν αὐτήν.

Κατά συνέπειαν ἡ ἐξίσωσις (6.61) καθίσταται:

$$k_{r}=\frac{f_{*}^{0}}{f_{A}^{0}f_{B}^{0}}\left(\frac{kT}{2\pi m^{*}}\right)^{1/2}\frac{1}{\delta}\,e^{-E_{0}^{*}/RT} \qquad (6.63)$$

Ἤδη, λαμβάνοντες ὑπ'ὄψιν τήν παραδοχήν ὅτι εἰς τό ἐνεργόν σύμπλοκον εἷς δονητικός βαθμός ἐλευθερίας μετετράπη εἰς μεταφορικόν τοιοῦτον, θά ἔχωμεν:

$$f_{*}^{0}=f_{*}\,\frac{(2\pi m^{*}kT)^{1/2}}{h}\,\delta \qquad (6.64)$$

ὅπου f_{*} εἶναι πλέον ἡ συνάρτησις καταμερισμοῦ τοῦ ἐνεργοῦ συμπλόκου μέ 3N-1 βαθμούς ἐλευθερίας. Ἀντικαθιστῶντες τήν σχέσιν αὐτήν εἰς τήν ἐξίσωσιν (6.63) λαμβάνομεν:

$$k_{r}=\frac{f_{*}}{f_{A}^{0}f_{B}^{0}}\,\frac{(2\pi m^{*}kT)^{1/2}}{h}\,\delta\left(\frac{kT}{2\pi m^{*}}\right)^{1/2}\frac{1}{\delta}\,e^{-E_{0}^{*}/RT}$$

$$=\frac{kT}{h}\,\frac{f_{*}}{f_{A}^{0}f_{B}^{0}}\,e^{-E_{0}^{*}/RT} \qquad (6.65)$$

Εἰς τούς ἀνωτέρω ὑπολογισμούς ὑπετέθη ὅτι ὅλα τά ἐνεργά σύμπλοκα, διαπερόντα τό φράγμα δυναμικοῦ, ὑφίστανται διάσπασιν πρός προϊόντα. Ἐν τούτοις ὅμως, διά διαφόρους λόγους, ὑφίσταται ἡ δυνατότης ὥστε μερικά ἐξ αὐτῶν νά ἐπιστρέψουν πρός τήν ἀρχικήν κατάστασιν. Ὡς ἐκ τούτου παρίσταται ἀνάγκη ὅπως εἰσαχθῇ εἰς τήν ἐξίσωσιν (6.65) εἷς διορθωτικός παράγων, ὁ συντελεστής διαπερατότητος κ, ὁ ὁποῖος ἐκφράζει τήν πιθανότητα διασπάσεως τοῦ ἐνεργοῦ συμπλόκου πρός προϊόν-

τα. Ὁ συντελεστής κ δύναται νά ὑπολογισθῇ ἐκ τῆς ἐπιφανείας δυναμικῆς ἐνεργείας καί συνήθως ἔχει τιμάς πλησίον τῆς μονάδος. Εἰς ἀντιδράσεις τῆς μορφῆς $2A \longrightarrow A_2$, ὁ συντελεστής κ ἔχει τιμάς πλησίον τοῦ μηδενός.
Ἐπίσης ὡρισμέναι μονομοριακαί ἀντιδράσεις ἔχουν μερικάς ἀπηγορευμένας μεταπτώσεις ἀπό μίαν ἠλεκτρονιακήν κατάστασιν εἰς ἑτέραν, καί ὁ κ ἔχει τιμάς μικροτέρας τῆς μονάδος.
Ἐξ ἄλλου εἶναι δυνατή τιμή τοῦ κ μεγαλυτέρα τῆς μονάδος.
Ἡ περίπτωσις αὐτή ἀντιστοιχεῖ εἰς τό φαινόμενον τῆς σήραγγος, κατά τήν ὁποίαν τό σύστημα δέν διέρχεται διά τοῦ μεγίστου τοῦ φράγματος τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας, ἀλλά διά μέσου αὐτοῦ.
Ἡ περίπτωσις αὐτή παρατηρεῖται κυρίως εἰς ἀντιδράσεις μεταφορᾶς ἠλεκτρονίων καί ὄχι εἰς συνήθεις χημικάς ἀντιδράσεις διασπάσεως χημικῶν δεσμῶν.

Βάσει τῶν ἀνωτέρω ἡ ἐξίσωσις (6.65) γράφεται:

$$k_r = \kappa \frac{kT}{h} \frac{f_*}{f_A^0 f_B^0} e^{-E_0^*/RT} \qquad (6.66)$$

Ἡ ἐξίσωσις αὐτή ἀποτελεῖ τήν ἔκφρασιν τῆς σταθερας ταχύτητος κατά τήν θεωρίαν τῆς μεταβατικῆς καταστάσεως, ὅπου τό ἐνεργόν σύμπλοκον, βάσει τῆς διατυπωθείσης ἀντιδράσεως, ὑπετέθη ὡς ἀποτελούμενον ἐκ δύο μορίων, A καί B.

Εἰς τήν γενικήν περίπτωσιν ἐνεργοῦ συμπλόκου ἐκ n μορίων ἡ ταχύτης θά εἶναι ἀνάλογος τοῦ γινομένου n συγκεντρώσεων. Τό πρόβλημα, συνεπῶς, τοῦ ὑπολογισμοῦ τῶν ταχυτήτων τῶν ἀντιδράσεων ἀνάγεται εἰς τόν ὑπολογισμόν τῶν συναρτήσεων καταμερισμοῦ τῶν κανονικῶν μορίων καί τοῦ ἐνεργοῦ συμπλόκου.

Ὁ προσδιορισμός τῶν μοριακῶν σταθερῶν (ῥοπή ἀδρανείας, συχνότης δονήσεως) τῶν κανονικῶν μορίων, π.χ. τῶν A καί B, ἐπιτυγχάνεται διά φασματοσκοπικῶν μετρήσεων. Ἡ δομή ὅμως τοῦ ἐνεργοῦ συμπλόκου (ὡς αἱ ἀποστάσεις τῶν δεσμῶν, γωνίαι κλπ.), δέν εἶναι ἐπακριβῶς γνωστή. Συνήθως χρησιμοποιοῦνται ὡρισμέναι προσεγγιστικαί σχέσεις, αἱ ὁποῖαι εἶναι λίαν ἱκανοποιητικαί εἰς ἁπλᾶς περιπτώσεις, λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν τῆς πολυπλοκότητος τοῦ προβλήματος.

Ὡς πρός τό μῆκος δ, δύναται νά λεχθῇ ὅτι τοῦτο εἶναι αὐθαίρετον. Ἡ σχέσις ἡ ὁποία παρέχει τό δ δίδεται ὑπό τῆς ἐξισώσεως

$$f_*^0 = f_* \frac{(2\pi m^* kT)^{1/2}}{h} \delta \qquad (6.64)$$

Εἰς τήν περίπτωσιν κατά τήν ὁποίαν ἐπιλέξομεν τό δ, ὥστε

$$\delta = \frac{h}{(2\pi m^* kT)^{1/2}} \qquad (6.67)$$

θά ἔχωμεν:

$$f_*^0 = f_* \qquad (6.68)$$

Ἐπομένως ἡ τιμή τοῦ δ, διά νά καταστοῦν αἱ δύο συναρτήσεις καταμερισμοῦ ἴσαι, ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς μάζης τοῦ συμπλόκου καί τῆς θερμοκρασίας. Ἐάν ἐπί παραδείγματι ἡ μᾶζα τοῦ συμπλό - κου εἶναι περίπου $16 \cdot 10^{-23}$ gr καί ἡ θερμοκρασία 300^0K, ὑπολογίζεται ἐκ τῆς ἐξισώσεως (6.67) ὅτι $\delta \approx 10^{-9}$ cm$=10^{-1}$ Å.

Γενικῶς θεωρεῖται ὅτι εἶναι τῆς τάξεως τοῦ 1Å καί σχετίζεται μέ τήν ἐλαχίστην ἀπόστασιν τῶν τριῶν μορίων εἰς τριμοριακάς συγκρούσεις. Εἰς τήν τελικήν ἐξίσωσιν τό δ ἀπηλείφθη.

Δυνάμεθα νά εὕρωμεν τήν ταχύτητα ἀντιδράσεως καί κατ' ἄλλον τρόπον.

Ἐάν τό μόριον Α περιέχῃ N_A ἄτομα, θά ἔχωμεν $3N_A$ βαθμούς ἐλευθερίας ἐκ τῶν ὁποίων 3 θά εἶναι μεταφορικοί, 3 ἤ 2 θά εἶναι περιστροφικοί καί $3N_A-6$ ἤ $3N_A-5$ δονητικοί.
Τό αὐτό ἰσχύει καί διά τό ἐνεργόν σύμπλοκον τό ὁποῖον συνίσταται ἐκ N_A+N_B ἀτόμων καί τό ὁποῖον ἔχει $3(N_A+N_B)-5$ ἤ $3(N_A+N_B)-6$ βαθμούς ἐλευθερίας δονήσεως. Ἕνας ἐκ τῶν βαθμῶν ἐλευθερίας δονήσεως εἶναι λίαν διαφόρου χαρακτῆρος τῶν ὑπολοίπων, καθ'ὅσον ἀντιστοιχεῖ εἰς λίαν χαλαράν δόνησιν ἡ ὁποία ὁδηγεῖ εἰς τήν διάσπασιν τοῦ συμπλόκου πρός προϊόντα.

Διά τόν βαθμόν τοῦτον τῆς δονήσεως δυνάμεθα νά ἐφαρ - μόσωμεν τήν συνάρτησιν καταμερισμοῦ $f_v' = (1-e^{-h\nu/kT})^{-1}$ διά ν πολύ μικρόν, ἤτοι $h\nu/kT \ll 1$.
Ἐπομένως θά ἔχωμεν:

$$e^{-\frac{h\nu}{kT}} = 1-\frac{h\nu}{kT}+\frac{1}{2}\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \ldots \qquad (6.69)$$

καί

$$\frac{1}{1-e^{-\frac{h\nu}{kT}}} \approx \frac{1}{1-\left(1-\frac{h\nu}{kT}\right)} = \frac{kT}{h\nu} \qquad (6.70)$$

Ἐκ τῆς σταθερᾶς ἰσορροπίας K^* τῆς ἐξισώσεως (6.62)

$$K^* = \frac{[C^*]}{[A][B]} = \frac{f^0_*}{f^0_A f^0_B}\, e^{-\varepsilon^*_0/RT}$$

θά ἔχωμεν:

$$[C^*] = [A][B]\,\frac{f^0_*}{f^0_A f^0_B}\, e^{-\varepsilon^*_0/RT} \qquad (6.71)$$

Ἡ συνάρτησις καταμερισμοῦ τοῦ ἐνεργοῦ συμπλόκου, f^0_*, δύναται ἤδη νά ἀντικατασταθῆ διά τῆς συναρτήσεως καταμερισμοῦ f_* βάσει τῆς σχέσεως:

$$f^0_* = f_*\,\frac{kT}{h\nu} \qquad (6.72)$$

ὅπου ἡ f_* ἀναφέρεται ἤδη εἰς $3(N_A+N_B)-6$ βαθμούς ἐλευθερίας δονήσεως διά γραμμικόν μόριον ἤ $3(N_A+N_B)-7$ βαθμούς ἐλευθερίας δονήσεως διά μή γραμμικόν μόριον. Συνεπῶς:

$$[C^*] = [A][B]\,\frac{kT}{h\nu}\,\frac{f_*}{f^0_A f^0_B}\, e^{-\varepsilon^*_0/RT} \qquad (6.73)$$

Ἡ συχνότης ν εἶναι ἡ συχνότης δονήσεως τοῦ ἐνεργοῦ συμπλόκου εἰς τόν βαθμόν ἐλευθερίας δονήσεως ὁ ὁποῖος ἀντιστοιχεῖ εἰς τήν διάσπασιν τούτου. Ἄρα τό γινόμενον $\nu[C^*]$ εἶναι ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως:

$$\upsilon = \nu[C^*] = [A][B]\,\frac{kT}{h}\,\frac{f_*}{f^0_A f^0_B}\, e^{-\varepsilon^*_0/RT} \qquad (6.74)$$

Δοθέντος ὅτι ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως παρέχεται καί ὑπό τῆς ἐξισώσεως

$$\upsilon = k_r\,[A][B]$$

ἔπεται ὅτι:

$$k_r = \frac{kT}{h}\,\frac{f_*}{f^0_A f^0_B}\, e^{-\varepsilon^*_0/RT} \qquad (6.75)$$

Ἡ ποσότης $\frac{kT}{h}$ ἔχει διαστάσεις συχνότητος καί ἡ τιμή αὐτῆς εἶναι, εἰς 300 °K, περίπου $6 \cdot 10^{12}$ sec^{-1}. Ἡ παραγωγή τῆς σχέσεως (6.75) ἀποτελεῖ τροποποίησιν τῆς προηγουμένης μεθόδου τοῦ Eyring, κατά τήν ὁποίαν ἡ συνάρτησις καταμερισμοῦ τῆς δονήσεως, ἀντιστοιχοῦσα εἰς τήν συντεταγμένην τῆς διασπάσεως, ἀντικατεστάθη ὑπό τῆς συναρτήσεως καταμερισμοῦ τῆς μεταφορικῆς κινήσεως, ἐξίσωσις (6.65). Παρ'ὅλα ταῦτα, αἱ δύο ἐξισώσεις εἶναι αἱ αὐταί. Τοῦτο δέ εἶναι προφανές καθ' ὅσον, εἰς τήν μίαν περίπτωσιν θεωρεῖται ἡ διάβασις τοῦ φράγματος δυναμικοῦ (διάσπασις) ὡς μία χαλαρά δόνησις, εἰς τήν δευτέραν περίπτωσιν ὡς μεταφορική κίνησις. Ἐάν εἰς ἕν δονούμενον σωμάτιον ἡ δύναμις ἐπαναφορᾶς ἐλαττοῦται βαθμηδόν πρός μηδενικήν τιμήν, τότε ἡ δόνησις θά καταστῆ τελικῶς μεταφορά. Ἑπομένως καί ἡ συνάρτησις καταμερισμοῦ, διά λίαν χαλαράν δόνησιν, δύναται ν'ἀντικατασταθῆ ὑπό τῆς μεταφορικῆς τοιαύτης. Δοθέντος ὅτι δι'ἀμφοτέρας τάς μεθόδους δεχόμεθα ὡρισμένας προϋποθέσεις, δέν ὑπάρχει λόγος προτιμήσεως τῆς μιᾶς ἤ τῆς ἄλλης διαδικασίας.

Ἐπανερχόμενοι εἰς τήν ἐξίσωσιν (6.75) παρατηροῦμεν ὅτι αὐτή δύναται νά γραφῆ ὑπό μορφήν:

$$k_r = \left(\frac{kT}{h}\right) K^{\neq} \qquad (6.76)$$

ὅπου

$$K^{\neq} = \frac{f_{\neq}}{f_A^0 f_B^0} e^{-\varepsilon_0^{\neq}/RT} \qquad (6.77)$$

Ἡ ἐξίσωσις (6.75) δηλοῖ ὅτι διά στοιχειώδη ἀντίδρασιν, ἡ σταθερά ταχύτητος ἰσοῦται πρός τό γινόμενον τῆς συχνότητος kT/h, ἡ ὁποία μεταβάλλεται μόνον μετά τῆς θερμοκρασίας, ἐπί τήν σταθεράν ἰσορροπίας $K^{\neq}$ ἡ ὁποία δύναται νά ἐκφρασθῆ εἴτε διά τῶν συναρτήσεων καταμερισμοῦ, ὡς ἀνωτέρω, εἴτε διά τῶν θερμοδυναμικῶν συναρτήσεων ὡς θά ἴδωμεν περαιτέρω.

6.2.4. Σύγκρισις θεωρίας συγκρούσεων καί μεταβατικῆς καταστάσεως

Διά νά συγκρίνωμεν τάς δύο θεωρίας πρέπει νά ἐφαρμόσωμεν ταύτας εἰς ἕνα τύπον ἀντιδράσεων, διά τόν ὁποῖον ἀμφότεραι δύνανται νά δώσουν σαφεῖς ἐκφράσεις διά τήν σταθεράν ταχύτητος τῶν ἀντιδράσεων τούτων.

Εἰς τήν θεωρίαν τῶν συγκρούσεων, ὡς ἔχει ἤδη λεχθῆ, ἐδέχθημεν ὅτι τά ἀντιδρῶντα μόρια ἔχουν μόνον μεταφορικούς βαθμούς ἐλευθερίας καί ὄχι περιστροφικούς ἤ δονητικούς τοιούτους. Προσπάθειαι ὅπως εἰσαχθοῦν εἰς τήν θεωρίαν συγκρούσεων καί ἕτεροι βαθμοί ἐλευθερίας προσκρούουν εἰς τήν ἐξαιρετικῶς πολύπλοκον μαθηματικήν ἐπεξεργασίαν. Ἐπομένως, ἀναμένεται νά ἔχωμεν σύμπτωσιν τῶν δύο θεωριῶν εἰς τήν ἁπλῆν περίπτωσιν διμοριακῆς ἀντιδράσεως, ἡ ὁποία εἶναι καί δευτέρας τάξεως, μεταξύ ἀντιδρώντων τά ὁποῖα δέν ἔχουν, ἐκτός τῶν μεταφορικῶν, ἑτέρους βαθμούς ἐλευθερίας, ἤτοι μεταξύ ἀτόμων. Διά τήν ἀντίδρασιν π.χ.

$$A + B \rightleftarrows (AB)^{*} \longrightarrow \text{προϊόντα}$$

ὅπου A καί B εἶναι ἄτομα καί τό ἐνεργόν σύμπλοκον εἶναι διατομικόν μόριον, αἱ συναρτήσεις καταμερισμοῦ τούτων εἶναι:

$$f_A^0 = \frac{(2\pi m_A kT)^{3/2}}{h^3} \tag{6.78}$$

$$f_B^0 = \frac{(2\pi m_B kT)^{3/2}}{h^3} \tag{6.79}$$

$$f_* = \frac{[2\pi(m_A+m_B)kT]^{3/2}}{h^3}\cdot\left(\frac{8\pi^2 I^* kT}{\sigma h^2}\right) \tag{6.80}$$

Αἱ συναρτήσεις καταμερισμοῦ τῆς μεταφορικῆς κινήσεως ἀναφέρονται εἰς τήν μονάδα τοῦ ὄγκου καί $8\pi^2 I^* kT/\sigma h^2$ εἶναι ἡ συνάρτησις καταμερισμοῦ, f_r, τῆς περιστροφῆς τοῦ διατομικοῦ μορίου $(AB)^*$ μέ ροπήν ἀδρανείας $I^* = \mu\sigma_{AB}^2$. Ἡ σταθερά ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως ἐκ τῆς ἐξισώσεως (6.75), εἶναι:

$$k_r = \frac{kT}{h}\ \frac{f_*}{f_A^0 f_B^0}\ e^{-E_0^*/RT}$$

εἴτε

$$k_r = \frac{kT}{h}\ \frac{\dfrac{[2\pi(m_A+m_B)kT]^{3/2}}{h^3}\ \dfrac{8\pi^2 I^* kT}{\sigma h^2}}{\dfrac{(2\pi m_A kT)^{3/2}}{h^3}\ \dfrac{(2\pi m_B kT)^{3/2}}{h^3}}\ e^{-E_0^*/RT}$$

$$= \frac{kT}{h} \frac{\dfrac{[2\pi(m_A+m_B)kT]^{3/2}}{h^3}}{\dfrac{(2\pi m_A kT)^{3/2}}{h^3}} \frac{\dfrac{8\pi^2 m_A m_B}{m_A+m_B} \dfrac{kT}{\sigma h^2} \sigma_{AB}^2}{\dfrac{(2\pi m_B kT)^{3/2}}{h^3}} e^{-E_0^*/RT}$$

$$= \sigma_{AB}^2 \left(\frac{8\pi kT}{\mu}\right)^{1/2} e^{-E_0^*/RT} \qquad (6.81)$$

ἡ ὁποία εἶναι ὁμοία μέ τήν ἐξίσωσιν (6.38) τῆς θεωρίας συγκρούσεων, ἐάν ὁ παράγων πιθανότητος P=1, καί ἐάν ἡ ἐνδοπυρηνική ἀπόστασις σ_{AB}, εἰς τό σύμπλοκον, θεωρηθῆ ἴση πρός τήν διάμετρον συγκρούσεων, ἤτοι ἐάν δεχθῶμεν τό ὑπόδειγμα μορίων ὡς σκληρῶν σφαιρῶν. Εἰς τήν ὡς ἄνω ἐξίσωσιν παρελήφθη ὁ ἀριθμός συμμετρίας σ πρός ἀπλοποίησιν. Εἰς τήν ἐξίσωσιν (6.80) δέν ἐμφανίζεται συνάρτησις καταμερισμοῦ, f_v, διά τήν δόνησιν τοῦ συμπλόκου $(AB)^*$, καθ'ὅσον ἡ δόνησις αὐτοῦ ἀντεκατεστάθη ὑπό μιᾶς μεταφορικῆς κινήσεως ἡ συνάρτησις καταμερισμοῦ, f_{tr}, τῆς ὁποίας ἔχει συνδυασθῆ μετά τῆς $(kT/2\pi m^*)^{1/2}$ τῆς ἐξισώσεως (6.65), διά νά δώση τόν παράγοντα kT/h.

Αἱ συναρτήσεις καταμερισμοῦ, ἐάν ληφθῆ ὑπ'ὄψιν ἡ παράλειψις αὐτή τῆς δονήσεως, θά εἶναι:

$$f_A^0 = f_B^0 = f_{tr}^3$$

καί

$$f_* = f_{tr}^3 \; f_r^2$$

Ἑπομένως δυνάμεθα νά γράψωμεν διά τήν ὡς ἄνω ἀντίδρασιν:

$$k_{r(col)} = \frac{kT}{h} \frac{f_r^2}{f_{tr}^3} e^{-E_0^*/RT} \qquad (6.82)$$

Συγκρίνοντες τήν σχέσιν αὐτήν μέ τόν παράγοντα συχνότητος A τοῦ Arrhenius εὑρίσκομεν:

$$A = \frac{kT}{h} \frac{f_r^2}{f_{tr}^3} \qquad (6.83)$$

Ἡ ἀνωτέρω σχέσις εἶναι ἐνδιαφέρουσα, καθ'ὅσον ὁ παράγων συχνότητος, εἰς τήν θεωρίαν τῆς μεταβατικῆς καταστάσεως, ἀποκτᾶ πλέον ρεαλιστικήν σημασίαν, ὡς σχετιζόμενος μέ τήν μοριακήν δομήν τοῦ ἐνεργοῦ συμπλόκου, ὡς τῶν ἀποστάσεων δεσμῶν κλπ.

'Εάν, άντί άτόμων, έχωμεν μή εύθύγραμμα πολυατομικά μόρια A καί B άποτελούμενα έκ N_A καί N_B άτόμων άντιστοίχως, τότε διά τήν άντίδρασιν:

$$A + B \longrightarrow (AB)^* \longrightarrow \text{προϊόντα}$$

θά έχωμεν τήν αύτήν έξίσωσιν

$$k_r = \frac{kT}{h}\ \frac{f_*}{f_A^0 f_B^0}\ e^{-E_0^*/RT}$$

Είς τήν έξίσωσιν αύτήν πρέπει ν'άντικαταστήσωμεν τάς συναρτήσεις καταμερισμοῦ ὡς ἑξῆς:

$$f_A^0 = f_{tr}^3\ f_r^3 f_v^{3N_A-6}$$

$$f_B^0 = f_{tr}^3\ f_r^3 f_v^{3N_B-6}$$

$$f_* = f_{tr}^3\ f_r^3 f_v^{3(N_A+N_B)-7} \qquad (6.84)$$

Είς τήν τελευταίαν έξίσωσιν τό ένεργόν σύμπλοκον έχει ένα βαθμόν έλευθερίας όλιγώτερον τοῦ κανονικοῦ μορίου, τό όποῖον έχει N_A+N_B άτομα, καθ'όσον μετετράπη είς μεταφορικόν βαθμόν έλευθερίας, ή συνάρτησις καταμερισμοῦ τοῦ όποίου ένεσωματώθη είς τήν τελικήν έκφρασιν kT/h. Είσάγοντες τάς άντιστοίχους συναρτήσεις καταμερισμοῦ είς τήν έξίσωσιν τῆς σταθερᾶς ταχύτητος εύρίσκομεν:

$$k_r = \frac{kT}{h}\ \frac{f_v^5}{f_{tr}^3 f_r^3}\ e^{-E_0^*/RT}$$

$$= \left[\frac{kT}{h}\ \frac{f_r^2}{f_{tr}^3}\ e^{-E_0^*/RT}\right]\left(\frac{f_v}{f_r}\right)^5 \qquad (6.85)$$

Διά τήν άντίδρασιν μεταξύ δύο άτόμων $A + B \rightleftarrows (AB)^*$, ὡς εἴδομεν, έχομεν τήν έξίσωσιν (6.82)

$$k_r = \frac{kT}{h}\ \frac{f_r^2}{f_{tr}^3}\ e^{-E_0^*/RT}$$

Συγκρίνοντες τάς δύο ἐξισώσεις (6.82) καί (6.85) εὑρίσκομεν ὅτι ἡ σταθερά ταχύτητος πολυατομικῶν μορίων διαφέρει τῆς ἀντιστοίχου σταθερᾶς, τῆς ἀναφερομένης εἰς ἁπλᾶ ἄτομα, κατά παράγοντα $(f_v/f_r)^5$. Ἡ θεωρία τῶν συγκρούσεων, θεωροῦσα τά μόρια ὡς σκληράς σφαίρας, εἶναι λανθασμένη κατά τόν παράγοντα αὐτόν.

Ἑπομένως ἔχομεν:

$$\frac{k_r}{k_{r(col)}} = \left(\frac{f_v}{f_r}\right)^5 \tag{6.86}$$

Εἰς τήν περίπτωσιν αὐτήν, ὁ στερεοχημικός παράγων ἤ παράγων πιθανότητος P τῆς ἐξισώσεως (6.44) συμπίπτει μέ τόν λόγον

$$P = \left(\frac{f_v}{f_r}\right)^5$$

Ἐπειδή συνήθως εἶναι: $f_v \approx 1$, καί $f_r \approx 10^1 - 10^2$, ἔπεται ὅτι

$$P = \left(\frac{f_v}{f_r}\right)^5 \approx 10^{-5} \text{ ἤ } 10^{-10}$$

τιμή ἡ ὁποία εἶναι λίαν μικρά.

Δι'ὀλιγώτερον πολύπλοκα μόρια ἡ διαφορά μεταξύ τῆς θεωρίας τῆς μεταβατικῆς καταστάσεως καί τῆς θεωρίας συγκρούσεων καθίσταται μικροτέρα. Διά τήν περίπτωσιν π.χ. κατά τήν ὁποίαν A εἶναι ἄτομον, B διατομικόν μόριον καί τό σύμπλοκον μή εὐθύγραμμον, ἔχομεν:

$$k_r = \frac{kT}{h} \; \frac{f_{tr}^3 \, f_r^3 \, f_v^{9-7}}{f_{tr}^3 \, f_{tr}^3 \, f_r^2 f_v} \; e^{-E_0^*/RT} \tag{6.87}$$

Συγκρίνοντες τήν τιμήν αὐτήν μέ τήν τιμήν $k_{r(col)}$ τῆς ἐξισώσεως (6.82) εὑρίσκομεν ὅτι:

$$P = \frac{f_v}{f_r} \approx 10^{-1} - 10^{-2}$$

Γενικῶς ὁ παράγων πιθανότητος, P, ἔχει τήν μορφήν:

$$P = \left(\frac{f_v}{f_r}\right)^n \tag{6.88}$$

ὅπου n ἀκέραιος ἀριθμός μεταξύ 0 καί 5. Τό συμπέρασμα εἶναι ὅτι αἱ ἀντιδράσεις μεταξύ πολυπλοκωτέρων μορίων ὁδεύουν βραδύτερον ἀπό τάς ἀναμενομένας βάσει τῆς θεωρίας συγκρούσεων (καί συνεπῶς ἀπό τάς ἀντιδράσεις ἁπλῶν ἀτόμων καί, κατ'ἐπέκτασιν, ἁπλῶν μορίων), καθ'ὅσον ἀντικαθίστανται μερικοί βαθμοί ἐλευθερίας περιστροφῆς ἀπό τούς μικροτέρας πιθανότητος βαθμούς ἐλευθερίας δονήσεως.

Τοῦτο καταφαίνεται ἐκ τοῦ κατωτέρω πίνακος

A + B	$\rightleftarrows$	$(AB)^*$	$\frac{f_*}{f_A^0 f_B^0}$	P
ἄτομον + ἄτομον	$\rightleftarrows$	διατομικόν μόριον	$f_{tr}^{-3}\, f_r^2$	1
ἄτομον +διατομικόν μόριον	$\rightleftarrows$	μή εὐθύγραμμον τριατομικόν μόριον	$f_{tr}^{-3}\, f_r\, f_v$	$\left(\frac{f_v}{f_r}\right)$
ἄτομον + διατομικόν μόριον	$\rightleftarrows$	εὐθύγραμμον τριατομικόν μόριον	$f_{tr}^{-3}\, f_v^2$	$\left(\frac{f_v}{f_r}\right)^2$
μόριον + μόριον (μή εὐθύγραμμα) (n ἄτομα) (m ἄτομα)	$\rightleftarrows$	μή εὐθύγραμμον μόριον (n+m) ἄτομα	$f_{tr}^{-3}\, f_r^{-3}\, f_v^5$	$\left(\frac{f_v}{f_r}\right)^5$

6.2.5. Θερμοδυναμική τῆς ταχύτητος ἀντιδράσεων

Ὡς εἴδομεν, τό ἐνεργόν σύμπλοκον ἀντιστοιχεῖ εἰς τό σημεῖον τῆς μεγίστης ἐνεργείας ἐπί τῆς ἀτραποῦ τῆς ἐλαχίστης ἐνεργείας ἑνός σταθεροῦ συστήματος (ἀντιδρῶντα) πρός ἕν ἕτερον σταθερόν σύστημα(προϊόντα). Ἡ γνῶσις τῶν θερμοδυναμικῶν ἰδιοτήτων τῆς μεταβατικῆς καταστάσεως καί τῆς καταστάσεως τοῦ ἀρχικοῦ συστήματος δύναται νά ἐπιτρέψῃ τόν ὑπολογισμόν τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως.

Ἡ θερμοδυναμική διατύπωσις τῆς σταθερᾶς ταχύτητος βασίζεται ἐπί τῆς ἰσορροπίας μεταξύ τοῦ ἐνεργοῦ συμπλόκου καί τῶν ἀντιδρώντων:

$$A + B \rightleftarrows (C^*) \longrightarrow \text{προϊόντα}$$

Ἡ σταθερά τῆς ἰσορροπίας K^* δύναται νά ἐκφρασθῇ συναρτήσει τῆς ἐλευθέρας ἐνθαλπίας διά τῆς γνωστῆς θερμοδυναμικῆς ἐξισώσεως

$$\Delta G^{0*}=-RT\ln K^{*}=\Delta H^{0*}-T\Delta S^{0*} \qquad (6.89)$$

ὅπου ΔG^{0*}, ΔH^{0*}, ΔS^{0*}, εἶναι ἡ ἐλευθέρα ἐνθαλπία ἐνεργοποιήσεως, ἐνθαλπία ἐνεργοποιήσεως καί ἐντροπία ἐνεργοποιήσεως, ἀντιστοίχως, εἰς τήν πρότυπον κατάστασιν. Ἡ σταθερά ἰσορροπίας K^{*} εἶναι:

$$K^{*}=\frac{[C^{*}]}{[A][B]}=\frac{f^{0}_{*}}{f^{0}_{A}f^{0}_{B}}e^{-E_0^{*}/RT} \qquad (6.62)$$

Λαμβάνοντες ὑπ'ὄψιν ὅτι εἰς τό ἐνεργόν σύμπλοκον ἕνας βαθμός ἐλευθερίας ἀντιστοιχεῖ εἰς λίαν χαλαράν δόνησιν, ὁδηγοῦσαν εἰς τήν διάσπασιν αὐτοῦ πρός προϊόντα, θά ἔχωμεν, κατά τά ἤδη γνωστά, $f_v'=kT/h\nu$ καί

$$f^{0}_{*}=\frac{kT}{h\nu}f_{*} \qquad (6.72)$$

Ἐπειδή

$$\upsilon=\nu[C^{*}]=\nu K^{*}[A][B]$$

$$=\frac{kT}{h}\frac{f_{*}}{f^{0}_{A}f^{0}_{B}}[A][B]e^{-E_0^{*}/RT}$$

ἐκ τῆς προηγουμένης ἐξισώσεως καί τῆς γνωστῆς σχέσεως $\upsilon=k_r[A][B]$ λαμβάνομεν:

$$k_r=\frac{kT}{h}K^{*} \qquad (6.76)$$

Ἡ ἀνωτέρω ἐξίσωσις τονίζει τά δύο στάδια τῆς θεωρίας τῆς μεταβατικῆς καταστάσεως διά τήν ταχύτητα τῶν ἀντιδράσεων, ἤτοι τόν ὑπολογισμόν τῆς συγκεντρώσεως τοῦ ἐνεργοῦ συμπλόκου ἐκ τῆς σταθερᾶς ἰσορροπίας K^{*} καί τόν ὑπολογισμόν τῆς συχνότητος διασπάσεως τούτου, kT/h.

Ἐφ'ὅσον

$$\Delta G^{0*}=-RT\ln K_p^{*}$$

καί

$$\Delta H^{0*}=RT^{2}\frac{d\ln K_p^{*}}{dT} \qquad (6.90)$$

ὅπου K_p^{*} εἶναι K^{*}, ἐκφραζομένη ὡς πρός τήν πίεσιν.

'Αλλά

$$K_p^* = K_c^* \ (RT)^{1-n} \tag{6.91}$$

ὅπου n ἡ μοριακότης τῆς ἀερίου στοιχειώδους ἀντιδράσεως.
Ἄρα θά ἔχωμεν:

$$\Delta H^{0*} = RT^2 \frac{d\ln K_c^*}{dT} - (n-1)RT \tag{6.92}$$

Ἡ ἐξίσωσις Arrhenius εἶναι:

$$\frac{d\ln k_r}{dT} = \frac{E_{exp}}{RT^2}$$

ἡ δέ ἐξίσωσις (6.76) γράφεται:

$$\frac{d\ln k_r}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{d\ln K_c^*}{dT} \tag{6.93}$$

Ἐπομένως ἐκ τῆς ἐξισώσεως αὐτῆς, ἐν συνδυασμῷ μετά τῆς ἐξισώσεως (6.92), προκύπτει ὅτι δι'ἀντιδράσεις, ἐν ἀερίῳ φάσει, θά ἔχωμεν:

$$\Delta H^{0*} = RT^2 \frac{d\ln k_r}{dT} - RT - (n-1)RT \tag{6.94}$$

εἴτε

$$\Delta H^{0*} = E_{exp} - nRT \tag{6.95}$$

Διά μονομοριακάς ἀντιδράσεις καί εἰς ὅλας τάς ἀντιδράσεις ἐν διαλύματι, $\Delta V^* = 0$.
Ἄρα δι'ἀντιδράσεις ἐν διαλύματι:

$$\Delta H^{0*} = RT^2 \frac{d\ln K^*}{dT} \tag{6.96}$$

$$= RT^2 \frac{d\ln k_r}{dT} - RT$$

εἴτε

$$\Delta H^{0*} = E_{exp} - RT \tag{6.97}$$

Ἐκ τῆς σχέσεως $\Delta H^{0*} = E_{exp} - nRT$, n=1, προκύπτει ὅτι ἡ σταθερά ταχύτητος εἶναι:

$$k_1 = \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^{0*}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^{0*}}{RT}\right) \tag{6.98}$$

$$= e\,\frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^{0*}}{R}\right) \exp\left(-\frac{E_{exp}}{RT}\right) \tag{6.99}$$

῾Ο παράγων συχνότητος A δίδεται ὑπό τῆς σχέσεως:

$$A = PZ = e\,\frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^{0*}}{R}\right) \tag{6.100}$$

Διά τήν ἀντίδρασιν A + B $\rightleftharpoons$ (AB^*) $\longrightarrow$ προϊόντα, ὁ A παρέχεται ὑπό τῆς σχέσεως (6.76)

$$A = \frac{kT}{h}\,\frac{f_*}{f_A^0 f_B^0}$$

καί διά τόν ὑπολογισμόν τούτου ἀπαιτεῖται ἡ γνῶσις τῶν συναρτήσεων καταμερισμοῦ τοῦ ἐνεργοῦ συμπλόκου (ὡς καί τῶν ἀντιδρώντων), ἤτοι τῆς δομῆς αὐτοῦ. ῾Η πειραματική ἐντροπία ἐνεργοποιήσεως δύναται νά ὑπολογισθῇ ἐκ τῆς σταθερᾶς ταχύτητος, εἰς δεδομένην θερμοκρασίαν, καί ἐκ τῆς πειραματικῆς ἐνεργείας ἐνεργοποιήσεως. Οὕτως εὑρέθη ὅτι διά τήν διμοριακήν ἀντίδρασιν

$$2C_4H_6 \longrightarrow C_8H_{12}$$

καί διά τήν περιοχήν 440 ἕως 660^0K, ἡ πειραματική τιμή τῆς σταθερᾶς ταχύτητος δίδεται ὑπό τῆς σχέσεως

$$k_r = 9{,}2 \cdot 10^9 \exp(-99{,}12 \text{ kJ/RT}) \text{ cm}^3\text{mole}^{-1}\text{sec}^{-1}$$

Διά τήν ἀντίδρασιν αὐτήν ἰσχύει:

$$E_{exp} = \Delta H^{0*} + 2RT$$

῾Επομένως:

$$k_r = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta H^{0*}}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S^{0*}}{R}\right)$$

$$= e^2\,\frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^{0*}}{R}\right) \exp\left(-\frac{E_{exp}}{RT}\right) \tag{6.101}$$

καί εἰς 600^0K θά ἔχωμεν:

$$9,2\cdot10^9 \approx (7,360)(1,25\cdot10^{13})\exp\left(\frac{\Delta S^{0*}}{R}\right)$$

$$\Delta S^{0*} = -76,6\ J\cdot K^{-1}$$

Ἡ ἔννοια τῆς ἐντροπίας ἐνεργοποιήσεως ἀποτελεῖ ἀσφαλῶς μίαν πρόοδον ἔναντι τῆς ὀλιγώτερον σαφοῦς ἐννοίας τοῦ στερεοχημικοῦ παράγοντος, ὁ ὁποῖος ἐχρησιμοποιήθη εἰς τήν θεωρίαν τῶν συγκρούσεων. Ἡ ΔS^* ἀποτελεῖ μίαν ἀπό τάς πλέον σαφεῖς ἐνδείξεις τῆς φύσεως τοῦ ἐνεργοῦ συμπλόκου, ἐπιτρέπει τήν ἐξαγωγήν ὡρισμένων συμπερασμάτων ἐπί τῆς φύσεως τοῦ ἐνεργοῦ συμπλόκου καί, κατά συνέπειαν, περιορίζει τόν ἀριθμόν τῶν πιθανῶν μηχανισμῶν τῆς ὀλικῆς ἀντιδράσεως. Θετική ἐντροπία ἐνεργοποιήσεως σημαίνει ὅτι ἡ ἐντροπία τοῦ ἐνεργοῦ συμπλόκου εἶναι μεγαλυτέρα τῆς ἐντροπίας τῶν ἀντιδρώντων. Χαλαρῶς συνδεδεμένον σύμπλοκον ἔχει μεγαλυτέραν ἐντροπίαν. Εἰς ἄλλας περιπτώσεις, κατά τήν μετάβασιν εἰς τήν κατάστασιν τοῦ ἐνεργοῦ συμπλόκου, ἔχομεν ἐλάττωσιν τῆς ἐντροπίας.

Εἰς διμοριακάς ἀντιδράσεις τό ἐνεργόν σύμπλοκον σχηματίζεται ἐκ δύο μορίων, ὅτε καί ἔχομεν μείωσιν εἰς τούς βαθμούς ἐλευθερίας μεταφορᾶς καί περιστροφῆς, καί ἄρα τό ΔS^* εἶναι συνήθως ἀρνητικόν.

Ὁ στερεοχημικός παράγων τῆς θεωρίας συγκρούσεων δύναται νά συσχετισθῇ μέ τήν ἐντροπίαν ἐνεργοποιήσεως τῆς θεωρίας τῆς μεταβατικῆς καταστάσεως, ὡς ἑξῆς:

Διά δύο παρομοίας ἀντιδράσεις θά ἔχωμεν:

$$\frac{(PZ)_1}{(PZ)_2} = e^{(\Delta S_1^{0*} - \Delta S_2^{0*})/R} \tag{6.102}$$

Ἐάν θεωρήσωμεν $Z_1 \approx Z_2$ τότε,

$$\frac{P_1}{P_2} = e^{(\Delta S_1^{0*} - \Delta S_2^{0*})/R} \tag{6.103}$$

εἶτε

$$\Delta S_1^{0*} - \Delta S_2^{0*} = R\ln\frac{P_1}{P_2}. \tag{6.104}$$

'Εκ τῆς σχέσεως αὐτῆς προκύπτει ὁ παραλληλισμός μεταξύ ἐντροπίας ἐνεργοποιήσεως καί στερεοχημικοῦ παράγοντος, μολονότι εἶναι δύσκολον νά δικαιολογηθῇ οὗτος βάσει τῆς ἁπλῆς θεωρίας τῶν συγκρούσεων. 'Εν πάσῃ περιπτώσει ὁ παραλληλισμός αὐτός ἀποτελεῖ δύο διαφόρους ὄψεις τοῦ αὐτοῦ βασικοῦ προβλήματος.