

## ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 7

### 7.1. Επίδρασις τῆς πιέσεως ἐπὶ τῆς ταχύτητος τῶν ἀντιδράσεων

Ἡ επίδρασις τῆς πιέσεως ἐπὶ τῆς ταχύτητος τῶν ἀντιδράσεων ἔχει μελετηθῆ σοβαρῶς κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη. Διὰ νὰ ἔχωμεν μετρουμένας μεταβολὰς εἰς ἀντιδράσεις ἐν διαλύματι ἀπαιτοῦνται πιέσεις χιλιάδων ἀτμοσφαιρῶν καὶ εἰδικαί πειραματικά διατάξεις.

Ἡ θεωρία τῆς μεταβατικῆς καταστάσεως δίδει μίαν ἀπλῆν, σχετικῶς, ἐξήγησιν τῆς ἐπιδράσεως τῆς πιέσεως ἐπὶ τῆς σταθερᾶς τῆς ταχύτητος τῶν ἀντιδράσεων ἐν διαλύματι. Ἡ βασικὴ ἰδέα προκύπτει ἐκ τῆς ἐξισώσεως (6.76).

$$k_r = \frac{kT}{h} K^*$$

Δοθέντος ὅτι ἡ συχνότης  $\nu = kT/h$  εἶναι σταθερά, διὰ δεδομένην θερμοκρασίαν, θὰ ἔχωμεν, διὰ λογαριθμήσεως:

$$\ln k_r = \ln K^* + \ln I \quad (7.1)$$

ὅπου  $I =$  σταθερά.

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (6.89)

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

ὅπου  $\Delta G^{0*}$  ἀναφέρεται εἰς τὴν πρότυπον κατάστασιν, ἔχομεν:

$$-\left[\frac{\partial \Delta G^{0*}}{\partial P}\right]_T = RT \left(\frac{\partial \ln K^*}{\partial P}\right)_T = -\Delta V^* \quad (7.2)$$

Ἡ ποσότης  $\Delta V^*$  καλεῖται ὄγκος ἐνεργοποιήσεως καὶ παριστᾷ τὴν μεταβολὴν τῶν γραμμομοριακῶν ὀγκῶν μεταξὺ τοῦ ἐνεργοῦ συμπλόκου καὶ τῶν ἀντιδρώντων. Ὁ ὄγκος αὐτὸς τῆς ἐνεργοποιήσεως περιλαμβάνει καὶ μεταβολὰς τοῦ ὄγκου, λόγῳ μεταβολῆς εἰς τὴν ἐπιδιαλύτωσιν, καὶ δύναται νὰ εἶναι θετικὸς ἢ καὶ ἀρνητικὸς.

Θεωροῦντες ὅτι τὸ σύστημα εἶναι ἀσυμπίεστον, ἤτοι τὸ  $\Delta V^*$  εἶναι ἀνεξάρτητον τῆς πιέσεως, ἐκ τῆς ἐξισώσεως (7.2) θὰ ἔχωμεν:

$$\ln K^* = -\frac{P\Delta V^*}{RT} + \text{σταθερά} \quad (7.3)$$

Ἀντικαθιστώντες τὴν τιμὴν αὐτὴν εἰς τὴν σχέσιν  $k_r = k^* k_T/h$ , λαμβάνομεν:

$$\ln k_r = -\frac{P\Delta V^*}{RT} + C \quad (7.4)$$

ὅπου  $C$  εἶναι μία νέα σταθερά.

Διὰ  $P=0$ ,  $C = \ln(k_r)_0$ . Ἄρα:

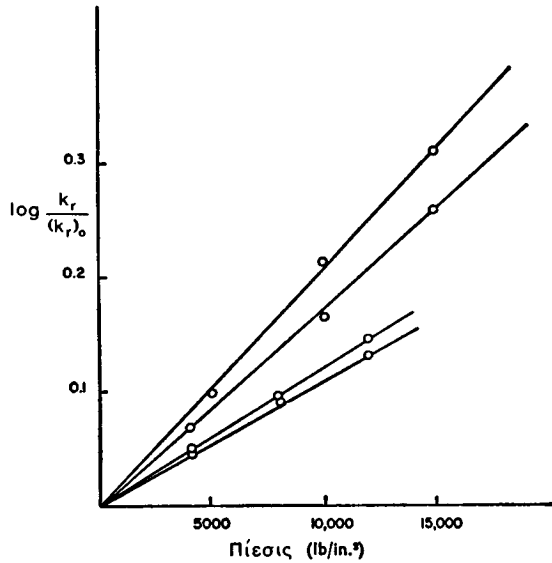
$$\ln k_r = \ln(k_r)_0 - \frac{P\Delta V^*}{RT}$$

εἴτε

$$\ln \frac{k_r}{(k_r)_0} = -P \frac{\Delta V^*}{RT} \quad (7.5)$$

Συμφώνως πρὸς τὴν ἐξίσωσιν αὐτὴν, ἡ σταθερὰ ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως αὐξάνει μὲ ἀύξησιν τῆς πιέσεως, ἐάν  $\Delta V^*$  εἶναι ἀρνητικόν, ἤτοι ἐάν ὁ ὄγκος τοῦ ἐνεργοῦ συμπλόκου εἶναι μικρότερος τοῦ ὄγκου τῆς ἀρχικῆς καταστάσεως. Ἀντιθέτως, ἐάν  $\Delta V^*$  εἶναι θετικόν, τότε ἡ σταθερὰ ταχύτητος ἐλαττοῦται. Ἐνταῦθα ὑποτίθεται ὅτι  $T = \text{σταθερόν}$ . Ἐπομένως εἰς διάγραμμα  $\ln k_r / (k_r)_0 = f(P)$  εὐρίσκομεν εὐθεῖαν διερχομένην διὰ τῆς ἀρχῆς καὶ μὲ κλίσιν  $-\Delta V^*/RT$ . Ἐκ τοιούτων διαγραμμάτων εὐρίσκομεν τὸν ὄγκον ἐνεργοποιήσεως,  $\Delta V^*$ . Πρακτικῶς ἡ  $(k_r)_0$  ἔχει τιμὰς ἀντιστοιχούσας εἰς τὴν ἀτμοσφαιρικὴν πίεσιν.

Παρατηρούμεν ὅτι, συμφώνως πρὸς τὴν θεωρίαν τῆς μεταβατικῆς καταστάσεως, εἰς οἰονδήποτε ἀσυμπύεστον σύστημα ὁ λογάριθμος τῆς σταθερᾶς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως μεταβάλλεται γραμμικῶς μετὰ τῆς ἐφαρμοζομένης ἑξωθεν πιέσεως, σχ.(7.1).



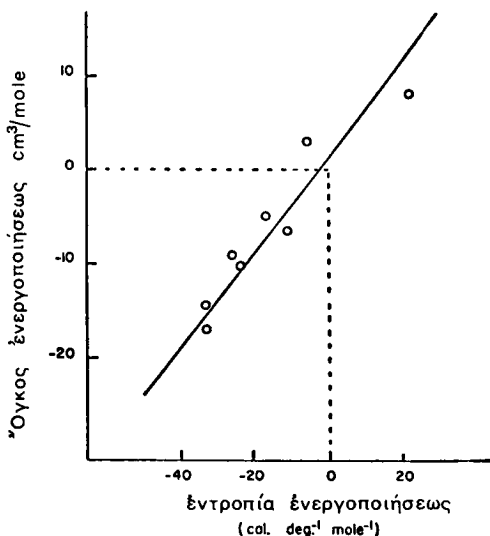
Σχ. 7.1.

Τοῦτο ἐπιβεβαιουῦται καί πειραματικῶς. Διὰ νά παρατηρήσωμεν οὐσιώδεις μεταβολάς εἰς τὴν ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως, ἀπαιτοῦνται πιέσεις χιλιάδων ἀτμοσφαιρῶν. Πρέπει νά λάβωμεν ὑπ' ὄψιν δύο διαφόρους ἐπιδράσεις, ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὸν ὄγκον ἐνεργοποιήσεως. Ὁ ὄγκος ἐνεργοποιήσεως προκύπτει εἴτε α) ἐκ μεταβολῶν λόγφ συντακτικῶν παραγόντων εἰς τὸν ὄγκον τῶν ἀντιδρώντων κατὰ τὴν μετάβασιν εἰς τὴν ἐνεργὸν κατάστασιν, εἴτε β) εἰς κάποιαν ἀναδιοργάνωσιν τῶν μορίων τοῦ διαλυτικοῦ. Εἰς ἀντιδράσεις εἰς τὰς ὁποίας ἔχομεν ἰόντα ἢ ἰσχυρῶς πολικά μόρια ἢ ἐπίδρασις τοῦ διαλύτου εἶναι πλέον σημαντικὴ τῶν μεταβολῶν λόγφ συντακτικῶν παραγόντων.

Ἡ θεωρία ἐπὶ τῶν ἐπιδράσεων τοῦ διαλύτου σχετίζεται μέ τὴν θεωρίαν τῆς ἐντροπίας ἐνεργοποιήσεως, γεγονός τὸ ὁ-

ποῖον δικαιολογεῖ τὴν συσχέτισιν μεταξύ τοῦ ὄγκου ἐνεργοποιήσεως καὶ ἐντροπίας ἐνεργοποιήσεως. Οὕτως ἐάν κατά τὴν δημιουργίαν τῆς μεταβατικῆς καταστάσεως ἔχωμεν αὐξῆσιν τοῦ φορτίου (ὡς π.χ. εἰς ἀντιδράσεις μεταξύ ἰόντων τοῦ αὐτοῦ σημείου) ἢ ἐπίδρασις τοῦ ἠλεκτρικοῦ πεδίου καθίσταται σημαντική καὶ ὡς ἐκ τούτου ἔχομεν ἐλάττωσιν τοῦ ὄγκου  $\Delta V^*$ . Ἐπίσης ἔχομεν ἐλάττωσιν τῆς ἐντροπίας ἐνεργοποιήσεως  $\Delta S^*$  λόγω τοῦ προσανατολισμοῦ τῶν ἰόντων καί, συνεπῶς, ἐλαττώσεως τῆς ἐλευθερίας τῆς κινήσεως τῶν μορίων τοῦ διαλύτου. Τοιαῦται ἀντιδράσεις ἐπιταχύνονται μέ αὐξῆσιν τῆς πιέσεως.

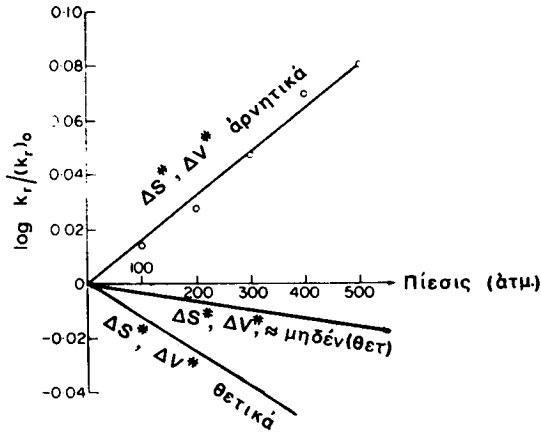
Ἀντιθέτως, ἐάν κατά τὸν σχηματισμὸν τῆς μεταβατικῆς καταστάσεως ἐλαττοῦται τὸ φορτίον, ὡς εἰς ἀντιδράσεις μεταξύ ἰόντων ἀντιθέτου σημείου, τὸ ἠλεκτρικὸν πεδὸν καθίσταται ἀσθενέστερον καὶ θά ἔχωμεν θετικὴν τιμὴν εἰς τὸν ὄγκον καὶ τὴν ἐντροπίαν ἐνεργοποιήσεως. Ἡ ὕπαρξις ἀναλογίας μεταξύ ἐντροπίας ἐνεργοποιήσεως καὶ ὄγκου ἐνεργοποιήσεως δεικνύεται εἰς τὸ σχῆμα (7.2).



Σχ. 7.2.

Γενικῶς, εἰς ἀντιδράσεις αἱ ὁποῖαι ἔχουν ἀρνητικὰς τιμὰς  $\Delta S^*$  καὶ  $\Delta V^*$  ἢ ταχύτης αὐτῶν αὐξάνει μέ αὐξῆσιν τῆς πιέσεως. Ἐάν ἔχουν θετικὰς τιμὰς  $\Delta S^*$  καὶ  $\Delta V^*$  ἢ ταχύτης αὐτῶν

έλαττοῦται μέ αύξησιν τῆς πιέσεως. Ἐάν αἱ τιμαί τῶν  $\Delta S^*$  καί  $\Delta V^*$  κεῖνται πλησίον τοῦ μηδενός, ἡ ταχύτης τῶν ἀντιδράσεων αὐτῶν ἐπηρεάζεται πολύ ὀλίγον μέ τήν μεταβολήν τῆς πιέσεως. Τό σχῆμα (7.3) ἀποδίδει τά ἀνωτέρω.



Σχ. 7.3.

## 7.2. Ἐπίδρασις τῆς ἰοντικῆς ἰσχύος ἐπὶ τῆς ταχύτητος ἀντιδράσεων

Ἡ θεωρία τῆς μεταβατικῆς καταστάσεως ὑποθέτει διὰ τὰς ἀντιδράσεις εἰς ἀέριον φάσιν ἰδανικὴν συμπεριφορὰν. Διὰ τὰς ἀντιδράσεις ἐν διαλύματι τοιαύτη ὑπόθεσις οὐδόλως εἶναι ρεαλιστικὴ. Ἡ γνωστὴ ἐξίσωσις τῆς σταθερᾶς ταχύτητος τῆς μεταβατικῆς καταστάσεως:

$$k_r = \frac{kT}{h} K^*$$

διὰ τὰ διαλύματα καθίσταται:

$$k_s = \frac{kT}{h} K_s^* \frac{Y_A Y_B}{Y_C^*} \quad (7.6)$$

ὅπου:

$$K_s^* = \frac{a^*}{a_A a_B} = \frac{[C^*]}{[A][B]} \frac{Y_C^*}{Y_A Y_B} \quad (7.7)$$

Τὰ  $\alpha$  παριστοῦν ἐνεργότητα καὶ τὰ  $\gamma$  συντελεστὰς ἐνεργότητος. Οἱ συντελεσταὶ ἐνεργότητος δύνανται νὰ ἀναφέρωνται εἰς μίαν κατάλληλον πρότυπον κατάστασιν, συνήθως τῆς ἀπείρου ἀραιώσε-

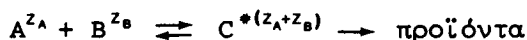
ως διά τό διαλυόμενον, δε  $\gamma=1$ ,  
καί άρα ή έξ. (7.6) γράφεται:

$$k_s = k_{os} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_C^*} \quad (7.8)$$

είτε

$$\ln k_s = \ln k_{os} + \ln \gamma_A + \ln \gamma_B - \ln \gamma_C^* \quad (7.9)$$

όπου  $k_{os}$  ή σταθερά ταχύτητος είς άπειρον άραιώσιν.  
θεωρήσωμεν ήδη τήν αντίδρασιν



όπου  $z_A, z_B$  παριστούν φορτία οίουδήποτε μεγέθους καί σημείου.

Κατά τήν θεωρίαν Debye - Hückel ή σχέσις μεταξύ συντε-  
λεστού ένεργότητος καί ιοντικής ίσχύος, δι' άραιά διαλύματα  
( $<0,001M$ ), είναι:

$$\ln \gamma_i = - \frac{c_i z_i^2 \sqrt{I}}{1 + c_2 d_i \sqrt{I}} \quad (7.10)$$

όπου  $c_1, c_2$  σταθεραί, έξαρτώμεναι έκ τής θερμοκρασίας καί του  
διαλύτου,  $d_i$  ή ιοντική διάμετρος καί  $I$  ή ιοντική ίσχύς του  
διαλύματος  $I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$ . Ο μέσος συντελεστής ένεργότητος  $\gamma_{\pm}$   
ορίζεται ύπό τής σχέσεως:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{v_+} \cdot \gamma_-^{v_-})^{1/v} \quad (7.11)$$

Είς τήν περίπτωσιν διαλύματος έξ ηλεκτρολύτου αποτελου-  
μένου από  $v_+$  κατιόντα μέ φορτίον  $z_+$  καί  $v_-$  ανιόντα μέ φορ-  
τίον  $z_-$ , διά λογαριθμήσεως τής σχέσεως (7.11) λαμβάνομεν, βά-  
σει τής (7.10):

$$\ln \gamma_{\pm} = - \frac{c_1 (v_+ z_+^2 + v_- z_-^2) \sqrt{I}}{v (1 + c_2 d_i \sqrt{I})}$$

Έκ ταύτης, λόγω τής συνθήκης ηλεκτροουδετερότητας του δια-  
λύματος ( $v_+ z_+ = v_- z_-$ ), θα έχωμεν:

$$\ln \gamma_{\pm} = - \frac{c_1 z_+ |z_-| \sqrt{I}}{1 + c_2 d_i \sqrt{I}} \quad (7.12)$$

Ἡ ἐξίσωσις (7.9), βάσει τῶν ἀνωτέρω, γράφεται:

$$\ln k_s = \ln k_{os} - \frac{c_1 z_A^2 \sqrt{I}}{1 + c_2 d_A \sqrt{I}} - \frac{c_1 z_B^2 \sqrt{I}}{1 + c_2 d_B \sqrt{I}} + \frac{c_1 (z_A + z_B)^2 \sqrt{I}}{1 + c_2 d^* \sqrt{I}} \quad (7.13)$$

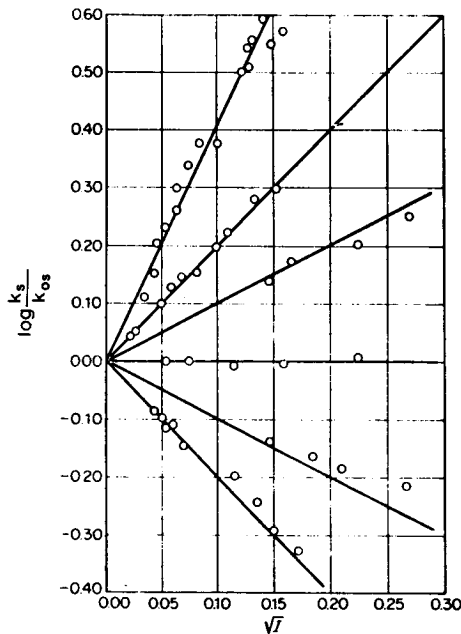
Ἐάν δεχθῶμεν μίαν μέσην τιμὴν διὰ τὴν  $d_i$ , εἰς ἀραιὰ διαλύματα ( $< 0,001M$ ), ἡ προηγουμένη ἐξίσωσις καθίσταται:

$$\ln k_s = \ln k_{os} + \frac{2c_1 z_A z_B \sqrt{I}}{1 + c_2 d \sqrt{I}} \approx \ln k_{os} + 2c_1 z_A z_B \sqrt{I} \quad (7.14)$$

Εἰς ἀραιὰ ὕδατικά διαλύματα καὶ εἰς  $25^\circ C$ ,  $c_1 = 0,51$  καὶ ἄρα:

$$\ln k_s = \ln k_{os} + 1,02 z_A z_B \sqrt{I} \quad (7.15)$$

Συνεπῶς διάγραμμα  $\log k_s = f(\sqrt{I})$  δίδει εὐθεῖαν γραμμὴν μέ κλίσιν  $1,02 z_A z_B$ , σχῆμα (7.4).



Σχ. 7.4.

Ἐάν ἓν τῶν μορίων, π.χ. τὸ B, εἶναι οὐδέτερον μόριον, τότε

$z_B=0$  καί  $k_s=k_{os}$ , ήτοι εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς ἰοντικῆς ἰσχύος. Τοῦτο ἰσχύει διὰ περιωρισμένην περιοχὴν, λίαν μικρῶν, συγκεντρώσεων.

Ἡ ἰοντικὴ ἰσχύς τοῦ διαλύματος δύναται νά μεταβληθῆ διὰ προσθήκης ἀδρανοῦς ἄλατος. Ἡ ἐξίσωσις (7.15) δεικνύει ὅτι ἡ σταθερά ταχύτητος αὐξάνει μέ αὐξησιν τῆς ἰοντικῆς ἰσχύος, ἐάν Α καί Β ἔχουν φορτίον τοῦ αὐτοῦ σημείου, καί ἐλαττοῦται ἐάν τὰ Α καί Β ἔχουν ἀντίθετον σημεῖον. Πρέπει νά σημειωθῆ ὅτι εἰς τὰς ἀναφερομένας περιπτώσεις θεωροῦμεν ὅτι ἡ διηλεκτρικὴ σταθερὰ ἔχει τὴν αὐτὴν τιμὴν δι' ὅλας τὰς τιμὰς τοῦ I.

Κατὰ τὴν κινητικὴν μελέτην, συνήθως, προστίθεται εἰς τὸ διάλυμα περίσσεια ἀδρανοῦς ἄλατος, οὕτως ὥστε ἡ ἰοντικὴ ἰσχύς τοῦ διαλύματος νά παραμείνῃ, κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἀντιδράσεως, πρακτικῶς σταθερά. Εἰς μεγαλυτέρας ἰοντικὰς συγκεντρώσεις ἔχομεν ἀποκλίσεις διότι εὕρισκόμεθα πέραν τῆς περιοχῆς τῆς ἰσχύος τῆς θεωρίας Debye-Hückel, λόγῳ διαφόρου μεταβολῆς τῶν συντελεστῶν ἐνεργότητος ὡς καί σχηματισμοῦ ζευγῶν ἰόντων, εἰδικῶν ἀλληλεπιδράσεων τῶν ἰόντων, μεγέθους, σχήματος, πολωσίμου κλπ. Διὰ τὴν σύμπτωσιν μετὰ τῶν πειραματικῶν ἀποτελεσμάτων εἰς τὴν περιοχὴν μεγαλυτέρων ἰοντικῶν ἰσχύων, χρησιμοποιεῖται ἡ σχέσις

$$\ln \gamma_i = -\frac{c_i z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + \sum_j D_{ij} c_j \quad (7.16)$$

ὅπου τὸ ἄθροισμα τῶν ἐμπειρικῶν σταθερῶν  $D_{ij}$  ἐκτείνεται ἐπὶ τῶν ἰόντων ἀντιθέτου σημείου, ἐκείνου τοῦ  $i$ . Δηλαδή, ἐάν  $\ln \gamma_i$  εἶναι ὁ συντελεστὴς ἐνεργότητος τοῦ κατιόντος  $i$ , τὸ ἄθροισμα ἐκτείνεται ἐπὶ τῶν γινομένων τῶν παραμέτρων τοῦ κατιόντος  $i$ , αἱ ὁποῖαι προκύπτουν ἐκ συνδυασμοῦ αὐτοῦ μεθ' ἑκάστου τῶν εἰς τὸ διάλυμα ὑπαρχόντων ἀνιόντων  $j$ , ἐπὶ τὴν συγκέντρωσιν ἑκάστου τῶν ἀνιόντων. Ἀντίστοιχον σχέσιν ἔχομεν διὰ τὸν συντελεστὴν ἐνεργότητος τοῦ ἀνιόντος  $j$ , ἥτοι  $\ln \gamma_j$ . Κατὰ ταῦτα, δι' ἕκαστον ἠλεκτρολύτην τοῦ τύπου  $\pm 1(ij)$ , μία μόνον παράμετρος  $D_{ij}$  εἶναι ἀπαραίτητος δι' ἕκαστον συνδυασμὸν ἑνὸς κατιόντος  $i$  καί ἑνὸς ἀνιόντος  $j$ . Δι' ἕνα ἠλεκτρολύτην τοῦ τύπου  $\pm 1$ , ὁ μέσος συντελεστὴς ἐνεργότητος εἶ-



ναι:

$$\ln \gamma_{(ij)} = - \frac{c_1 |z_+| |z_-| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + D_{ij} c \quad (7.17)$$

### 7.3. Σταθερά ταχύτητας και διηλεκτρική σταθερά

Αντιδράσεις μεταξύ των ιόντων, έν διαλύματι, έχουν ι-  
δαιαίτεραν σημασίαν. Πρέπει νά ληφθῆ ὑπ' ὄψιν ἡ επίδρασις τοῦ  
διαλύτου, τοῦ φορτίου τῶν ιόντων καί τῆς ιοντικῆς ἰσχύος ἐ-  
πί τῆς σταθερᾶς τῆς ταχύτητος ἀντιδράσεως, διὰ τῆς χρησι-  
μοποιήσεως τοῦ δυναμικοῦ Debye-Hückel καί τῶν συντελεστῶν  
ἐνεργότητος. Ἡ διηλεκτρική σταθερά D τοῦ μέσου ἔχει σημα-  
σίαν εἰς τὰς ιοντικὰς ἀντιδράσεις, καθ' ὅσον εἰς μικροτέρα  
τιμὴν D ἔχομεν μεγαλύτεραν ἠλεκτροστατικὴν ἐπίδρασιν.

Γνωρίζομεν ὅτι έν δεδομένον ἰόν περιβάλλεται ὑπό σφαι-  
ρικῆς ιοντικῆς ἀτμοσφαίρας ἀντιθέτου φορτίου, ἡ ὁποία πα-  
ριστᾷ μίαν μέσην χρονικὴν κατανομὴν τῶν ιόντων πέριξ τοῦ  
κεντρικοῦ ἰόντος. Ἐπειδὴ ὁ ὀριακὸς νόμος Debye-Hückel ἀ-  
ναπτύσσεται εἰς τὸ βιβλίον τῆς χημικῆς θερμοδυναμικῆς\*, θά  
περιορισθῶμεν εἰς ὀρισμένα σημεῖα τὰ ὁποῖα δίδουν τὸ δυνα-  
μικὸν ἐνός ἰόντος συναρτήσει τῆς ιοντικῆς ἰσχύος, ὡς καί  
τὸ ἔργον (δυναμικὴν ἐνέργειαν) τῆς ἀλληλεπιδράσεως ζεύγους  
ἰόντων.

Ἰόν φορτίου  $z_i e$ , ἐντός μέσου διηλεκτρικῆς σταθερᾶς D, δη-  
μιουργεῖ, εἰς ἀπόστασιν r, δυναμικὸν  $\psi_i$

$$\psi_i = \frac{z_i e}{Dr} \quad (7.18)$$

Ἡ δυναμικὴ ἐνέργεια ἀλληλεπιδράσεως μεταξύ δύο σημειακῶν  
φορτίων εἶναι:

$$W_{ei} = U = \frac{1}{2} (z_1 e \psi_2 + z_2 e \psi_1) = \frac{z_1 z_2 e^2}{Dr} \quad (7.19)$$

Τὸ δυναμικὸν  $\psi$  συναρτήσει τῆς ἀποστάσεως r ἐκ τοῦ κεντρι-  
κοῦ ἰόντος a καί τῆς πυκνότητος φορτίου ρ, ἡ ὁποία μεταβάλ-  
λεται ἀπὸ σημείου εἰς σημεῖον, λόγῳ τῆς μὴ ὁμοιομόρφου κα-  
τανομῆς τῶν ιόντων εἰς τὸ διάλυμα, δίδεται ὑπὸ τῆς διαφο-  
ρικῆς ἐξισώσεως Poisson:

\* θ.Ν. Γιαννακοπούλου, Χημικὴ θερμοδυναμικὴ

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\psi}{dr} \right) = -\frac{4\pi\rho}{D} \quad (7.20)$$

Βάσει του νόμου κατανομής του Boltzmann, η πυκνότης  $\rho_r$ , εις απόστασιν  $r$  εκ του ίοντος, θά εἶναι:

$$\rho_r = \sum N_i Q_i = \sum N_i Q_i e^{-q_i\psi/kT} \quad (7.21)$$

ὅπου  $N_i$  ὁ ἀριθμὸς τῶν ἰόντων, κατὰ μονάδα ὄγκου διαλύματος, μέ δυναμικὴν ἐνέργειαν  $Q_i\psi = z_i e\psi$ .

Δεχόμενοι ὅτι  $Q_i\psi \ll kT$  καὶ ἀναπτύσσοντες τὸν ἐκθετικὸν παράγοντα εἰς σειρὰν λαμβάνομεν:

$$\rho_r = \sum N_i Q_i - \frac{\psi}{kT} \sum N_i Q_i^2 = -\frac{\psi}{kT} \sum N_i Q_i^2$$

$$\text{εἴτε} \quad = -\frac{e^2\psi}{kT} \sum N_i z_i^2 \quad (7.22)$$

καθ' ὅσον ὁ πρῶτος ὄρος μηδενίζεται, λόγω ἡλεκτροουδετερότητος τοῦ διαλύματος.

Ἡ ἐξίσωσις Poisson ἤδη γράφεται:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\psi}{dr} \right) = k^2\psi \quad (7.23)$$

ὅπου

$$k^2 = \frac{4\pi e^2}{DkT} \sum N_i z_i^2 \quad (7.24)$$

μέ γενικὴν λύσιν:

$$\psi = \frac{A}{r} e^{-kr} + \frac{A'}{r} e^{kr} \quad (7.25)$$

ὅπου  $A$  καὶ  $A'$  σταθεραί, καθοριζόμεναι ὑπὸ τῶν φυσικῶν ὁρίων συνθηκῶν. Διὰ  $r \rightarrow \infty$ ,  $\psi = 0$  καὶ ἄρα  $A' = 0$ , καθ' ὅσον  $\lim_{r \rightarrow \infty} \frac{e^r}{r} \rightarrow \infty$

Ἡ  $k^{-1}$  θεωρεῖται ὡς μέτρον τοῦ πάχους τῆς ἰοντικῆς ἀτμοσφαιρας εἰς δεδομένον διάλυμα.

Συνεπῶς ἔχομεν:

$$\psi = \frac{A}{r} e^{-kr} \quad (7.26)$$

Τὸ ἰόν ὅμως δέν πρέπει νά θεωρηθῆ ὡς σημειακὸν φορτίον, μολονότι μία τοιαύτη παραδοχὴ δέν εἰσάγει σοβαρὸν σφάλμα εἰς

άραιά διαλύματα, υπό τήν προϋπόθεσιν ὅτι ἡ ἀκτίς τῆς ἰοντι-  
κῆς ἀτμοσφαίρας εἶναι μεγάλη ἐν σχέσει πρὸς τήν ἀκτίνα τοῦ  
ἰόντος. Ἐπί πλέον πρέπει νά λάβωμεν ὑπ' ὄψιν περιπτώσεις δι-  
αλυμάτων μεγαλύτερας συγκεντρώσεως (π.χ. 0,1m). Ἐστω ὅτι ἡ  
ἀπόστασις τῆς πλησιεστέρας προσεγγίσεως ἑνὸς ἰόντος, π.χ. β,  
εἰς τό κεντρικόν ἰόν α εἶναι α.

Τό ὅλικόν φορτίον τῆς ἰοντικῆς ἀτμοσφαίρας πρέπει νά ἰσοῦται  
πρὸς τό φορτίον τοῦ κεντρικοῦ ἰόντος μέ ἀντίθετον σημεῖον, ἦ-  
τοι:

$$\int_0^{\infty} \rho_r 4\pi r^2 dr = -Q_a \quad (7.27)$$

Δοθέντος ὅτι

$$\begin{aligned} \rho_r &= -\frac{D}{4\pi} k^2 \psi \\ &= -\frac{D}{4\pi} k^2 \frac{A}{r} e^{-kr} \end{aligned} \quad (7.28)$$

τό ὀλοκλήρωμα γράφεται:

$$Dk^2 A \int_0^{\infty} r e^{-kr} dr = Q_a \quad (7.29)$$

Δι' ὀλοκληρώσεως κατά μέρη λαμβάνομεν:

$$A = \frac{Q_a e^{ka}}{D(1+ka)} \quad (7.30)$$

Ἐπομένως τό δυναμικόν ψ τοῦ ἰόντος εἶναι:

$$\psi = \frac{Q_a e^{ka} e^{-kr}}{Dr(1+ka)} \quad (7.31)$$

Τό δυναμικόν εἰς τήν ἐξίσωσιν (7.31) πρέπει νά θεωρηθῇ  
ὡς ἀποτελούμενον ἐκ δύο συνεισφορῶν, ἐκείνης ἐκ τοῦ κεντρι-  
κοῦ ἰόντος,  $Q_a/Dr$ , καί ἐκείνης ἐκ τῆς ἰοντικῆς ἀτμοσφαίρας.  
Ἐφ' ὅσον ἐν ἰόν δέν δύναται νά προσεγγίση τό κεντρικόν ἰόν  
εἰς ἀπόστασιν μικροτέραν τῆς  $r=a$ , ἐάν ἀφαιρέσωμεν τήν συνεισ-  
φοράν αὐτήν ἐκ τῆς  $\psi_{r=a}$  λαμβάνομεν τήν συνεισφοράν τῆς ἰ-  
οντικῆς ἀτμοσφαίρας:

$$\psi_a = -\frac{kQ_a}{D(1+ka)} \quad (7.32)$$

Ἡ δυναμικὴ ἐνέργεια τῆς ἀλληλεπιδράσεως δύο ἰόντων εἶναι:

$$U = \frac{z_1 z_2 e^2}{Dr} \frac{e^{k\alpha} e^{-kr}}{(1+k\alpha)} \quad (7.33)$$

Κατ'ἀναλογίαν, διὰ τὴν ἀπόστασιν  $r=\alpha$ , θὰ ἔχωμεν:

$$U = \frac{z_1 z_2 e^2}{D\alpha} - \frac{z_1 z_2 e^2 k}{D(1+k\alpha)} \quad (7.34)$$

Ἡ ἐλευθέρη ἐνθαλπία ἰοντικοῦ διαλύματος δύναται νὰ θεωρηθῆ ὡς ἀποτελουμένη ἐκ δύο συνεισφορῶν, ἐκείνης ἢ ὁποία ἀντιστοιχεῖ εἰς ἰδανικόν διάλυμα τῆς αὐτῆς συγκεντρώσεως ὡς τὸ ἰοντικόν διάλυμα, καί ἐκείνης ἢ ὁποία προέρχεται ἐκ τῆς ἀλληλεπιδράσεως τῶν ἰόντων.

Ἐκ τῆς θεωρίας τῆς μεταβατικῆς καταστάσεως ἢ σταθερά ταχύτητος δίδεται ὑπὸ τῆς σχέσεως:

$$k_r = \frac{kT}{h} e^{-\Delta G^*/RT} \quad (7.35)$$

Ἡ ἐλευθέρη ἐνθαλπία ἐνεργοποιήσεως  $\Delta G^*$  εἶναι τὸ ἀθροισματῶν δύο συνεισφορῶν, μιᾶς μὴ ἠλεκτροστατικῆς  $\Delta G_1^*$  καί μιᾶς ἠλεκτροστατικῆς συνεισφορᾶς  $\Delta G_2^*$ , ἦτοι:

$$\Delta G^* = \Delta G_1^* + \Delta G_2^* = \Delta G_1^* + N_L \frac{z_1 z_2 e^2}{D\alpha} - \frac{N_L z_1 z_2 e^2 k}{D(1+k\alpha)} \quad (7.36)$$

Ἐπομένως, ἐκ τῶν προηγουμένων σχέσεων, διὰ λογαριθμῆσεως, λαμβάνομεν διὰ τὴν ἀπόστασιν ἰσορροπίας  $\alpha=r^*$ :

$$\ln k_r = \ln k_0 - \frac{z_1 z_2 e^2}{Dr^* kT} + \frac{z_1 z_2 e^2 k}{D(1+kr^*) kT} \quad (7.37)$$

Θεωρήσωμεν πρῶτον τὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν  $k=0$  (ἦτοι ἡ ἰοντικὴ ἰσχὺς εἶναι μηδέν), καί ἡ ὁποία ἰσοδυναμεῖ μόνον πρὸς τὴν ἀλληλεπίδρασιν Coulomb. Ἡ ἐξίσωσις (7.37), διὰ  $I=0$ , γενικῶς γράφεται:

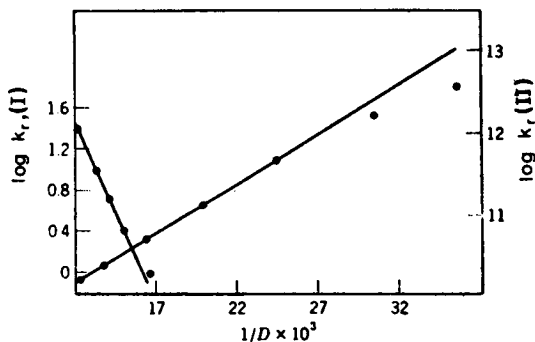
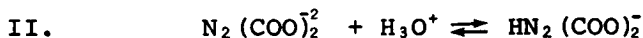
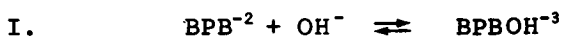
$$\ln k_r = \ln k_0^{\circ} - \frac{z_1 z_2 e^2}{Dr kT} \quad (7.38)$$

ὅπου ἡ σταθερὰ ταχύτητος  $k_0^{\circ}$  εἶναι ἡ τιμὴ  $k_r$  εἰς μέσον ἀπειροῦ διηλεκτρικῆς σταθερᾶς, ὅτε ὁ δεύτερος ὅρος τῆς ἐξισώσε-

ως αúτῆς μηδενίζεται (ἤτοι δέν ὑπάρχουν ἠλεκτροστατικά δύναμεις). Πειραματικῶς ἡ  $k_r$  εὐρίσκεται διά προεκβολῆς, εἰς ἕκαστον διαλύτην, ἐκ τῆς δεδομένης συγκεντρώσεως εἰς  $I=0$ .

$$\text{Ἡ ἐξίσωσις} \quad \left[ \frac{\partial \ln k_r}{\partial (1/D)} \right]_T = - \frac{z_1 z_2 e^2}{r k T} \quad (7.39)$$

ἐπιτρέπει ἐπίσης τόν ὑπολογισμόν τῆς κρισίμου ἀποστάσεως  $r$ . Ἡ ἀνωτέρω σχέσις δεικνύει ὅτι διάγραμμα  $\ln k_r = f(1/D)$  δίδει εὐθεΐαν μέ κλίσιν ἀρνητικὴν, δι' ἀντίδρασιν μεταξὺ ἰόντων τοῦ αὐτοῦ σημείου, καί θετικὴν διά φορτία ἀντιθέτου σημείου. Τοῦτο σημαίνει ὅτι ἡ ἔχομεν αὐξησιν τῆς σταθερᾶς ταχύτητος  $k_r$  μέ αὐξησιν τῆς  $D$ , ἢ ἐλάττωσιν τῆς  $k_r$  μέ αὐξησιν τῆς  $D$ , ἀντιστοιχῶς. Τό σχῆμα (7.5) ἀποδίδει τὰ ἀνωτέρω. Αἱ ἀντιδράσεις εἶναι:



Σχ. 7. 5.

Ἐφ' ὅσον

$$\Delta G_{es}^* = \frac{N_L z_A z_B e^2}{D r^*} \quad (7.40)$$

καί

$$\left( \frac{\partial \Delta G^*}{\partial T} \right)_p = -\Delta S^* \quad (7.41)$$

έπεται ότι η ηλεκτροστατική συνεισφορά εις την έντροπιαν ενεργοποίησης θα είναι:

$$\Delta S_{es}^* = - \left( \frac{\partial \Delta G_{es}^*}{\partial T} \right)_P = \frac{N_L z_A z_B e^2}{Dr^*} \left( \frac{\partial \ln D}{\partial T} \right)_P \quad (7.42)$$

Εις ύδατικά διαλύματα  $D$  είναι περίπου 80 και  $(\partial \ln D / \partial T)_P$  είναι περίπου σταθερόν δι' εύρειαν περιοχὴν θερμοκρασιῶν καὶ ἴσον πρὸς  $-0,0046$ . Εἰς ἄλλους διαλύτας ἔχει διάφορον τιμὴν. Ἐάν  $r^* \approx 2 \cdot 10^{-8}$  cm, προκύπτει, ἐκ τῆς προηγουμένης ἐξισώσεως,

$$\Delta S_{es}^* \approx -10 z_A z_B \quad (7.43)$$

Ἄρα ἡ έντροπία ενεργοποίησης εις ύδατικά διαλύματα πρέπει νά μεταβάλλεται κατὰ 10 μονάδας διὰ μεταβολὴν κατὰ μίαν μονάδα τοῦ γινομένου ( $z_A z_B$ ). Ἐφ' ὅσον ὁ παράγων συχνότητος  $A = PZ_{AB}$  ἰσοῦται πρὸς  $e^{\Delta S^*/R}$  ἔπεται, ὅτι ἰσοῦται πρὸς  $10^{\Delta S^*/4,57}$  καὶ ἄρα μεταβάλλεται κατὰ παράγοντα  $10^{10/4,57}$ , ἥτοι κατὰ 100 φορές διὰ μεταβολὴν κατὰ μίαν μονάδα τοῦ γινομένου ( $z_A z_B$ ). Τοῦτο ἰσχύει κατὰ προσέγγισιν, ὡς ἐμφαίνεται καὶ ἐκ τοῦ κατωτέρω πίνακος.

Ἀντιδρῶντα	Πειραματικά τιμαί		Ἐπολογ. τιμαί κατὰ προσέγγισιν	
	A	$\Delta S^*$	A	$\Delta S^*$
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+++} + \text{CNS}^-$	$\sim 10^{19}$	$\sim 30$	$10^{19}$	30
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{Br}^{++} + \text{OH}^-$	$5 \times 10^{17}$	22	$10^{17}$	20
$\text{CH}_2\text{BrCOOCH}_3 + \text{S}_2\text{O}_3^{--}$	$1 \times 10^{14}$	6	$10^{13}$	0
$\text{CH}_2\text{ClCOO}^- + \text{OH}^-$	$6 \times 10^{10}$	-12	$10^{11}$	-10
$\text{ClO}^- + \text{ClO}_2^-$	$9 \times 10^8$	-20	$10^{11}$	-10
$\text{CH}_2\text{BrCOO}^- + \text{S}_2\text{O}_3^{--}$	$1 \times 10^9$	-17	$10^9$	-20
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{Br}^{++} + \text{Hg}^{++}$	$1 \times 10^8$	-24	$10^5$	-40
$\text{S}_2\text{O}_4^{=} + \text{S}_2\text{O}_4^{=}$	$2 \times 10^4$	-41	$10^5$	-40
$\text{S}_2\text{O}_3^{=} + \text{SO}_3^{=}$	$2 \times 10^6$	-30	$10^5$	-40

Πρέπει νά τονισθῆ ὅτι οἱ ὑπολογισμοί αὐτοί δέν δύνανται νά εἶναι ἀκριβεῖς, διότι ἡ μεταβολὴ τοῦ  $D$  πραγματοποιεῖται, συνήθως, διὰ χρησιμοποίησης μίγματος διαλυτῶν. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἡ μακροσκοπικὴ διηλεκτρικὴ σταθερὰ, διὰ μίγματα

διαλυτών, δέν είναι πιθανώς ή κατάλληλος παράμετρος διά διαμοριακάς άλληλεπιδράσεις. Μεταβολαί τής διηλεκτρικῆς σταθεράς μετά τής έντάσεως του πεδίου δέν έλήφθησαν ύπ' όψιν είς τό παρόν κεφάλαιον.

Ή μακροσκοπική διηλεκτρική σταθερά  $D$  έλαττοῦται μέ αύξησιν τής θερμοκρασίας, συμφώνως πρός τήν έμπειρικήν έξίσωσιν

$$D = D_0 e^{-L/T} \quad (7.44)$$

όπου  $L$  σταθερά, έχουσα ώρισμένην τιμήν είς έκαστον ύγρόν.