

### 3. ΙΣΟΤΟΠΙΚΗ ΕΠΙΔΡΑΣΙΣ

#### 3.1. Διαφοραί εις τας ιδιότητας των ισότοπων νουκλιδίων.

Ὡς ἐλέχθη εἰς προηγούμενον κεφάλαιον, τὰ ἰσότοπα ἐνός καί τοῦ αὐτοῦ στοιχείου, ἔχοντα τόν αὐτόν ἀριθμόν τροχιακῶν ἠλεκτρονίων, ἀναμένεται νά ἐμφανίζουν τας αὐτάς χημικάς ιδιότητας. Τοῦτο ὅμως εἶναι μόνον κατά προσέγγισιν ἀληθές. Πράγματι τὰ ἰσότοπα (ἐνός στοιχείου) δεικνύουν μεταξύ των διαφοράς εἰς τας χημικάς καί φυσικάς ιδιότητας αἰτινες χαρακτηρίζονται γενικῶς ὡς ἰσοτοπική ἐπίδρασις. Αἱ διαφοραί αὗται προέρχονται εἴτε 1) ἀπό διαφοράς εἰς τό spin, ἐνεργόν διατομήν καί ἄλλας πυρηνικάς ιδιότητας, εἴτε 2) ἀπό διαφοράς εἰς τήν μάζαν αὐτῶν. Συνήθως ἡ ἰσοτοπική ἐπίδρασις ἀναφέρεται εἰς τήν, ἐκ τῆς διαφορᾶς μάζης, ἐμφανιζομένην διάφορον συμπεριφοράν.

#### 3.2. Διαφοραί ὀφειλόμεναι εἰς τας πυρηνικάς ιδιότητας.

Αἱ διαφοραί αὗται εἰς τας πυρηνικάς ιδιότητας εἶναι μεγάλης πρακτικῆς σπουδαιότητος. Αἱ διαφοραί εἰς τήν ἐνεργόν διατομήν τῶν πυρήνων, ἐμφανίζονται κατά τρόπον ἰδιαιτέρως ἐκδηλον εἰς τας πυρηνικάς ἀντιδράσεις. Οὕτω τό U-235, μέ ἐνεργόν διατομήν  $\sigma_f = 577 \text{ barns}$  εἰς τὰ θερμοκίνητα νετρόνια, ὑφίσταται σχάσιν ὑπ' αὐτῶν καί συνεπῶς εἶναι πυρηνικόν καύσιμον. Ἀντιθέτως τό U-238 ἔχει ἐνεργόν διατομήν  $\sigma_f < 5 \cdot 10^{-4} \text{ barns}$  καί συνεπῶς δέν εἶναι

πυρηνικόν καύσιμον. Ἄρα ἡ λειτουργία ἑνός ἀντιδραστή-  
ρος ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς περιεκτικότητος εἰς U-235 τοῦ χρη-  
σιμοποιουμένου οὐρανίου.

Τὸ  $D_2O$  (βαρὺ ὕδωρ), μὲ ἐνεργὸν διατομὴν εἰς τὰ θερ-  
μικὰ νετρόνια  $\sigma(n, \gamma) = 5,7 \cdot 10^{-4}$  barns, πλεονεκτεῖ, ὡς φυκτι-  
κὸν μέσον καὶ ἐπιβραδυντῆς εἰς τοὺς ἀντιδραστήρας, τοῦ  
 $H_2O$  ὅπερ ἔχει  $\sigma(n, \gamma) = 0,33$  barns.

Τὸ  $Li-6$  λόγῳ τῆς μεγάλης αὐτοῦ ἐνεργοῦ διατομῆς  
ἀπορροφῆσεως θερμικῶν νετρονίων χρησιμοποιεῖται εἰς  
τὸν σχηματισμὸν τριτίου.



ὅπερ μετὰ τοῦ D (δευτερίου) δύναται νὰ δώσῃ προϊόν ἐξω-  
θέρμου συντήξεως



Ἐάν π.χ. χρησιμοποιηθῇ  ${}^6\text{LiD}$ , λαμβάνουν χώραν ἀμφότεραι αἱ  
ἀντιδράσεις αἱ ὁποῖαι ἀποτελοῦν τὴν βάσιν τῆς ὑδρογονι-  
κῆς βόμβας.

Ἀντιθέτως τὸ  $Li-7$ , μὲ λίαν μικρὰν ἐνεργὸν διατομὴν ἀπορροφῆσεως  
εἰς τὰ θερμικὰ νετρόνια καὶ λόγῳ τῶν θερμικῶν ἰδιοτή-  
των αὐτοῦ, εἶναι κατάλληλον διὰ τὴν χρησιμοποίησιν ὡς  
φυκτικὸς μέσος εἰς τοὺς ἀντιδραστήρας.

Διαφοραί, λόγῳ διαφοροῦ σχετικοῦ προσανατολισμοῦ  
τῶν spin τῶν πυρήνων, ἐμφανίζονται καὶ εἰς τὰς δύο μορ-  
φὰς τοῦ  $o-H_2$  καὶ τοῦ  $p-H_2$ . Οὕτως ἐμφανίζονται διαφοραί  
εἰς τὸ φάσμα περιστροφῆς, τὴν εἰδικὴν θερμότητα, θερμι-  
κὴν ἀγωγιμότητά καὶ τὸ ἰξῶδες. Εἰς συνήθη θερμοκρασίαν  
ἡ σχέσις τῶν δύο μορφῶν, ὡς ἀνεφέρθη εἰς προηγούμενον  
κεφάλαιον, εἶναι  $\frac{o-H_2}{p-H_2} = 3$ , ἐνῶ διὰ τὸ  $\frac{o-D_2}{p-D_2} = 2$ . Εἰς χαμη-

λάς θερμοκρασίας κυριαρχεί, εν ισορροπία, τὸ  $p\text{-H}_2$ . Ἡ μετατροπὴ  $o\text{-H}_2 \rightarrow p\text{-H}_2$  ἐπιταχύνεται ὑπὸ παραμαγνητικῶν οὐσιῶν ἢ μαγνητικοῦ πεδίου.

Τὰ ἰσότοπα τοῦ He, He-3 καὶ He-4 δεικνύουν διαφορὰς ἄλλης φύσεως. Οὕτω τὸ ὑγρὸν He-4 εἰς τὸ λ-σημεῖον ( $2, 18^\circ\text{K}$ ) ὑφίσταται ἀλλοτροπικὴν μετατροπὴν ἀπὸ  ${}^4\text{He(I)}$  εἰς  ${}^4\text{He(II)}$ . Τὸ  ${}^4\text{He(I)}$  συμπεριφέρεται κανονικῶς ἐνῶ τὸ  ${}^4\text{He(II)}$  ἔχει ἀσυνήθεις ἰδιότητες. Ἐμφανίζει ὑπεραγωγιμότητα καὶ ὑπερρευστότητα λόγω ἀποτόμου ἐλαττώσεως τοῦ ἰξώδους, ὑπὸ ὀρισμένης συνθήκης. Κατὰ τὴν θέρμανσιν τοῦ ἐνός ἄκρου σωλήνος περιέχοντος  ${}^4\text{He(II)}$ , τὸ ὑγρὸν He(II) ῥεεῖ κατ' ἀντίθετον ἐννοίαν πρὸς τὴν ροὴν θερμοδότητος (θερμομηχανικὸν φαινόμενον). Ἐάν κενὸς δοκιμαστικὸς σωλὴν τεθῆ ἐντὸς δοχείου περιέχοντος  ${}^4\text{He(II)}$ , εἰς δεδομένον ὕψος, παρατηρεῖται ὅτι ὁ δοκιμαστικὸς σωλὴν πληροῦται μέχρι τοῦ αὐτοῦ ὕψους, ὡς ἐάν τὰ τοιχώματα τοῦ δοκιμαστικοῦ σωλήνος ἦσαν περὰ εἰς τὸ  ${}^4\text{He(II)}$ . Ἐν τῇ πραγματικότητι τὸ ὑγρὸν τοῦτο ἔρπει κατὰ μῆκος τῶν ὑαλίνων τοιχωμάτων. Κατὰ τὴν θεωρίαν London-Titza τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὸ ὅτι τὰ ἄτομα τοῦ  ${}^4\text{He(II)}$ , ἀκολουθοῦντα τὴν στατιστικὴν Bose-Einstein, εὐρίσκονται, κάτωθεν τοῦ λ-σημεῖου, εἰς ἐκφυλισμένην κατάστασιν. Τὸ ἰσότοπον  ${}^3\text{He}$  ὑπακούει εἰς τὴν στατιστικὴν Fermi-Dirac.

### 3.3. Διαφοραὶ ὀφειλόμεναι εἰς διαφορὰν μάζης.

Αἱ διαφοραὶ εἰς τὴν μάζαν μεταξύ τῶν ἰσοτόπων ἐνός στοιχείου προκαλοῦν διαφορὰς εἰς τὰς φυσικὰς καὶ φυσικοχημικὰς ἰδιότητας, αἰτινες, ὡς ἀνεφέρθη χαρακτηρίζονται συνήθως ὡς ἰσοτοπικὴ ἐπίδρασις, μολονὸς ὁ ὅρος οὐ-

τος περιλαμβάνει καί τās διαφοράς τās όφειλομένες είς τās πυρηνικάς ιδιότητας. Αί διαφοραί αῖται, μολοντί μικραί, δύνανται έν τούτοις νά χρησιμοποιηθοῦν είς τόν έμπλουτισμόν ή διαχωρισμόν τών ίσοτόπων, ώς π.χ. είναι ή-λεκτρομ. μέθοδος, μέθοδος διαχύσεως, φυγοκεντρήσεως κλπ.

Ύτεραί μέθοδοι διαχωρισμοῦ βασίζονται επί διαφορῶν είς τήν ενέργειαν μηδενός ήτις, πάλιν, έξαρτάται έκ τής διαφορῆς μάζης τών πυρήνῶν τών ατόμων. Ἡ ενέργεια μηδενός ύκκισέρχεται είς πολλάς θερμοδυναμικάς συνάρτησεις αἰ-τινες καθορίζουν πλείστας φυσικοχημικάς ιδιότητας.

Αί διαφοραί είς τās φυσικάς καί φυσικοχημικάς ιδιο-τητες είναι, γενικῶς, τόσον μεγαλύτεραι όσον μεγαλύτε-ραι είναι αἱ διαφοραί μάζης. Ός έκ τούτου είναι αῖται ιδιαιτέρως ἔμφανεϊς είς τό ύδρογόγον καί τās ένώσεις αὐτοῦ, δεδομένου ότι ή σχέση μαζῶν μεταξύ H, D, T είναι 1:2:3.

Μερικαί χαρακτηριστικά διαφοραί είς τό σημεῖον ζέ-σεως, πήξεως, πυκνότητα, ΔH τήξεως, έξατμίσεως, κλπ. με-ταξύ H<sub>2</sub>O καί D<sub>2</sub>O παρέχονται είς τόν πίνακα 3.1.

Ἡ δυνατότης άντικαταστάσεως τοῦ H, ύπό D ή T είς τās διαφόρους ύδρογονούχους ένώσεις είναι έξαιρετικοῦ ένδιαφέροντος καὶ όσον, έκτός τών άλλων, δύνανται νά εύρεθοῦν σχέσεις ενδιαφερόμεναι είς τās έμφανιζομένας δι-αφοράς τών φυσικοχημικῶν σταθερῶν.

Αί τάσεις ατμῶν δύο ίσοτόπων συνδέονται μεταξύ των διά τής σχέσεως

$$\log \frac{P_1}{P_2} = \frac{a}{T} + b \quad (32)$$

ένθα α, b = σταθεραί. Διά τό H<sub>2</sub>O καί D<sub>2</sub>O είναι α=55,32 b=-0,1267. Διά τό H<sub>2</sub><sup>16</sup>O καί H<sub>2</sub><sup>18</sup>O είναι α=3,20 καί b=-0,0068.

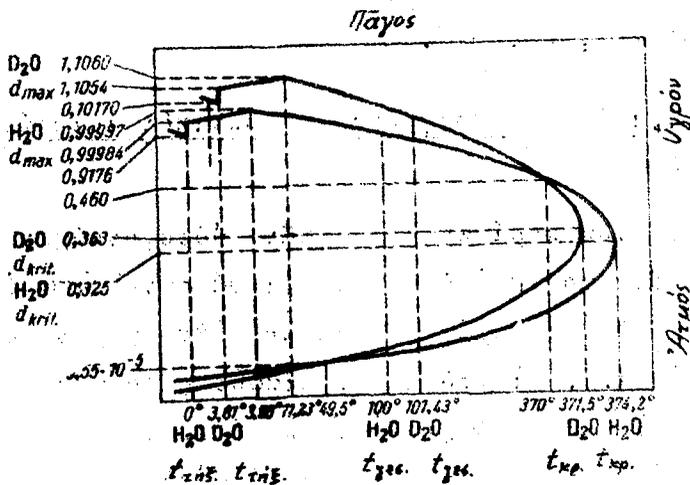
## Π Ι Ν Α Κ 3.1.

Φυσικοχημικαί ιδιότητες των  $H_2O$  και  $D_2O$ 

Ίδιότητες	$H_2O$		$D_2O$	
	άεριον	ύγρδον	άεριον	ύγρδον
Σημείον ζέσεως, °C, εἰς 1 At.	100		101,42	
Σημείον πήξεως, °C, εἰς 1 At	0		3,8	
Θερμοκρασία μεγίστης πυκνότη- τος, °C	3,96		11,6	
Θερμότης εξατμίσεως, εἰς 25°C, Kcal/Mole	10,515		10,844	
Θερμότης τήξεως, Kcal/Mole	1,436		1,515	
Πυκνότης εἰς 20°C, gr/cm <sup>3</sup>	0,99823		1,10530	
Μεγίστη πυκνότης, gr/cm <sup>3</sup>	1,000(4°C)		1,106(11,6°C)	
Διηλεκτρικὴ σταθερά, εἰς 25°C	78,54		77,936	
Κρυοσκοπικὴ σταθερά, grad.gr/ Mole	1,859		2,050	
Ίξῶδες, εἰς 25°C, εἰς mP	8,91		10,99	
Γινόμενον ἰόντων εἰς 25°C	$1,01 \cdot 10^{-14}$		$0,195 \cdot 10^{-14}$	
Ἐνέργεια ἀπολύτου μηδενός, εἰς cal/Mole	13,219		9,664	
Κανονικὸν δυναμικὸν $H_2/H^+$ , εἰς 25°C, εἰς V	0		-0,0035 εἰς $D_2O$	
Εὐκρινσία ἰόντων $H_3O^+$ , $D_3O^+$ , εἰς 18°C, εἰς $Ohm^{-1} cm^2 Mole^{-1}$	315,2		213,7	
Εὐκρινσία ἰόντων $OH^-$ , $OD^-$ , εἰς 25°C εἰς $Ohm^{-1} cm^2 Mole^{-1}$	197,6		110,0	
$\Delta H^\circ$ εἰς Kcal/Mole	-57,30	-63,32	-59,25	-70,40
$\Delta G^\circ$ εἰς Kcal/Mole	-54,63	-56,68	-55,74	-58,29
$\Delta S^\circ$ εἰς cal/Mole grad	45,13	16,67	47,38	18,08

Ἡ διαφορά εἰς τὸ ἰξῶδες εἶναι ἰδιαίτερος ἐμφανής εἰς τὸ  $D_2O$ . Εἰς  $25^\circ C$  τὸ ἰξῶδες τοῦ  $D_2O$  εἶναι περίπου 20% μεγαλύτερον τοῦ  $H_2O$ .

Ἐκ τοῦ πίνακος 3.1 παρατηροῦμεν ὅτι ἡ πυκνότης τοῦ  $D_2O$  εἶναι μεγαλύτερα τῆς πυκνότητος τοῦ  $H_2O$ . Ὁ λόγος τῶν πυκνοτήτων  $D_2O/H_2O$ , εἰς  $25^\circ C$ , εἶναι 1,10775. Δεδομένου ὅτι ὁ λόγος τῶν μοριακῶν βαρῶν εἶναι 1,118, ἐκτεταται ὅτι ὁ γραμμομοριακὸς ὄγκος τοῦ βαρέος ὕδατος, εἰς τὴν θερ/σίαν αὐτὴν εἶναι περίπου 0,4% μεγαλύτερος τοῦ συνήθους. Αἱ διαφοραὶ εἰς τὸν γραμμομοριακὸν ὄγκον ἀξιοῦνται μὲ ἀξέησιν τῆς θερμοκρασίας, Σχῆμα (3.1). Ἐκ τοῦ σχήματος προκύπτει ὅτι εἰς  $370^\circ C$ , ἢτοι εἰς θερμοκρασίαν πλησίον τοῦ κρισίμου σημείου, αἱ πυκνότητες συμπίπτουν καὶ ὁ γραμμομοριακὸς ὄγκος τοῦ  $D_2O$  εἶναι μεγαλύτερος κατὰ 11% περίπου.



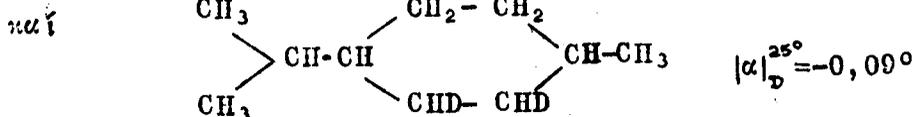
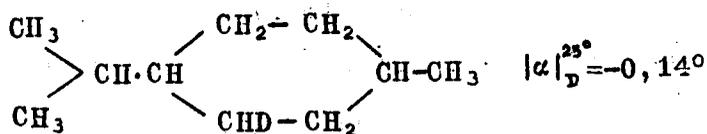
Σχ. 3.1. Ἐξάρτησις τῆς πυκνότητος ἐκ τῆς θερμοκρασίας τῶν  $H_2O$  καὶ  $D_2O$ .

Ἡ διαλυτότης διαφόρων αλάτων καὶ ὀργανικῶν ἐνώσεων εἶναι μικρότερα εἰς  $D_2O$  ἢ εἰς  $H_2O$ , δυναμένης τῆς διαφορᾶς νά φθάσῃ μέχρι καὶ πέραν τοῦ 30%. Ἡ διαλυτότης π.χ. τοῦ  $KCl$  εἰς τὸ  $H_2O$  καὶ  $D_2O$  εἶναι, εἰς  $0^\circ C$ ,  $L_{H_2O}=6,81$  καὶ  $L_{D_2O}=5,69$  moles ἀνά 100 moles διαλύτου. Ἄρα  $\Delta=6,81 - 5,69=1,12$  καὶ  $\frac{100\Delta}{L_{H_2O}}=16,4\%$ . Διὰ τὸ  $PbJ_2$ , εἰς  $25^\circ C$ , εἶναι  $L_{H_2O}=0,071$  καὶ  $L_{D_2O}=0,045$ . Ἄρα  $\Delta=0,071-0,045=0,026$  καὶ  $\frac{100\Delta}{L_{H_2O}}=36\%$ . Ἡ διαλυτότης τῆς  $C_6H_5OD$  εἰς  $D_2O$  εἶναι περίπου 36% μικρότερα τῆς διαλυτότητος τῆς  $C_6H_5OH$  εἰς  $H_2O$ .

Ἡ ἀγωγιμότης ἠλεκτρολυτῶν, ἡ εὐκίνησις τῶν ἰόντων καὶ αἱ σταθεραὶ διασπάσεως τῶν ὀξέων καὶ βάσεων εἶναι μικρότεροι εἰς τὸ  $D_2O$ . Ἡ εὐκίνησις καὶ συνεπῶς καὶ ἡ ἠλεκτρικὴ ἀγωγιμότης εἰς τὸ  $D_2O$  εἶναι περίπου 20% μικρότερα παρά εἰς τὸ  $H_2O$ . Τὸ γινόμενον ἰόντων τοῦ ὕδατος εἶναι  $|H^+|\cdot|OH^-|=1,01\cdot 10^{-14}$  εἰς  $25^\circ C$  ἐνώ τοῦ  $D_2O$  εἶναι  $|D^+|\cdot|OD^-|=0,195\cdot 10^{-14}$ .

### 3.4. Ἴσοτοπικὴ ἐπίδρασις ἐπὶ τῶν ὀπτικῶν ἰδιοτήτων τῶν ἰσοτόπων.

Προκειμένου περὶ κρυσταλλικῶν ὕδρογονούχων οὐσιῶν ἀντικατάστασις τοῦ  $H$  ἀπὸ  $D$  δύναται νά συνοδεύεται ἀπὸ μεταβολὰς εἰς τὰς σταθεράς πλέγματος, ἕνα ἔχωμεν δεσμούς ὕδρογόνου ὡς π.χ. εἰς τὸ  $KHF_2$ . Διάφορος δομὴ τοῦ  $KH_2PO_4$  παρατηρήθη εἰς τὸ  $KD_2PO_4$ . Ἀντικατάστασις ἐπίσης τοῦ  $H$  ἀπὸ  $D$  εἰς μόρια περιέχοντα ἀρκετὰ ὕδρογόνα δύναται νά προκαλέσῃ ἀσυμμετρίαν εἰς τὸ μόριον ὥστε νά καταστή ὀπτικῶς ἐνεργόν. Οὕτως εὐρέδη διὰ τὸ 1-ἰσοπροπύλ-4-μεθυλοκυκλοξάνιον μέ  $D$  εἰς τὴν θέσιν 3 καὶ εἰς θέσεις 2, 3



Όμοίως διά τό αίθυλοβενζόλιον εύρέθη



Ἡ ἰσοτοπική επίδρασις ἐπί τῶν φασμάτων εἶναι συνέπεια τῆς διαφορᾶς μάζης αὐτῶν. Ἡ διαφορά αὕτη προκαλεῖ τήν μετατόπισιν τῶν φασματικῶν γραμμῶν. Διαφοραί εἰς τό spin τοῦ πυρήνος δύνανται νά προκαλέσουν τήν ἐμφάνισιν διαφορῶν εἰς τήν ὑπερλεπτήν ὄψην τῶν φασματικῶν γραμμῶν. Ἐπίσης δέ κατὰ τήν μερικὴν ἀντικατάστασιν ἀτόμων ὑπὸ τῶν ἰσοτόπων τούτων εἰς ἓν μόριον εἶναι δυνατόν νά ἔχωμεν ἐξάφάνισιν ὠριζιμένων στοιχείων συμμετρίας, ὅτε προκύπτει εἴτε διάσπασις τῶν φασματικῶν γραμμῶν εἴτε ἐμφάνισις νέων γραμμῶν εἰς τό ὑπέρυθρον καί τὰ φάσματα Raman.

Ὁ ἀριθμὸς κυμάτων  $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$  τῶν φασματικῶν γραμμῶν τοῦ ὕδρογόνου ὑπολογίζεται βάσει τῆς γνωστῆς σχέσεως

$$\bar{\nu} = R_\infty \frac{1}{1 + \frac{m}{M}} Z^2 \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (3.2\beta)$$

ένθα  $Z=1$ ,  $n_1=2$  (σειρά Balmer)  $n_2=3, 4, 5, 6, \dots$ ,  $m$ —ή μάζα του ηλεκτρονίου,  $M$  = ή μάζα του πυρήνος και

$$R_\infty = \frac{2\pi^2 m e^4}{ch^3} = 109737,3 \text{ cm}^{-1} \quad (3.3).$$

θέτοντες 
$$R = R_\infty \frac{1}{1 + \frac{m}{M}} \quad (3.4)$$

‘Η σχέση (3.2) γράφεται:

$$\bar{\nu} = R \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (3.5).$$

‘Εκ τής (3.4) προκύπτει ότι ή τιμή  $R$  μεταβάλλεται μετά τής μάζης του πυρήνος. Κατά συνέπειαν αί φασματικά γραμμά δύο ισότοπων,  $H$  και  $D$ , θά διαφέρουν ελαφρώς μεταξύ των. Φασματοσκοπικά μετρήσεις υπό του Urey του τύπου τούτου ώδήγησαν εις τήν ανακάλυψιν, υπ’αυτού, του δευτερίου. Είναί ενδιαφέρον νά τονισθῆ, ότι ή έρευνα διά τήν ύπαρξιν ενός βαρέος ισότοπου του ύδρογόνου προήλθεν εκ τής παρατηρηθείσης διαφορας εις τό μοριακόν βάρος του ύδρογόνου μεταξύ χημικῶν και φυσικῶν μεθόδων. Ούτω μετρήσεις πυκνότητος του  $H_2$  έδωσαν  $AB=1,00777$  εις τήν χημικήν κλίμακα ήτις αντιστοιχεί (Κεφ. 1) εις  $AB=1,00805$  εις τήν φυσικήν κλίμακα. Διά φασματογράφου εύρέθη  $AB = 1,00778$  (φυσική κλίμαξ). ‘Η διαφορά απέδόθη εις τήν ύπαρξιν εντός του φυσικού ύδρογόνου, ενός βαρυτέρου ισότοπου μέ  $AB = 2$ . ‘Ινα συμφωνήσουν αί τιμαί  $AB$  έπρεπε ή περιεκτικότης εις τό άγνωστον τουτο βαρύ ισότοπον του ύδρογόνου νά ειναί 1:4500. Μετά τήν ανακάλυψιν του  $D$  υπό του Urey, εύρέθη ότι ή περιεκτικότης εις  $D$  του φυσικού ύδρογόνου ειναί 1:6300.

Διά μίαν καί τήν αὐτήν γραμμήν, ἡ σχέσις (3.2) δίδει:

$$\bar{v}_D = R_\infty \frac{1}{1 + \frac{m}{M_D}} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (3.6)$$

καί

$$\bar{v}_H = R_\infty \frac{1}{1 + \frac{m}{M_H}} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (3.7).$$

Ἡ σχετική μετατόπισις, κατά ταῦτα, εἶναι:

$$\frac{\bar{v}_D - \bar{v}_H}{\bar{v}_D} = \frac{\frac{M_D}{M_D + m} - \frac{M}{M_H + m}}{\frac{M_D}{M_D + m}} = \frac{m(M_D - M_H)}{M_D(M_H + m)} \quad (3.8).$$

Θέτοντες  $\lambda = \frac{1}{\bar{v}}$  καί παραλείποντες τήν μάζαν τοῦ ἠλεκτρονίου ἐναντι τῆς μάζης τοῦ πρωτονίου, ἡ (3.8) γράφεται:

$$\Delta\lambda = \lambda_D - \lambda_H = -\lambda_H \frac{m(M_D - M_H)}{M_D M_H} \quad (3.9).$$

Δεδομένου ὅτι  $M_H = 1,0031$ ,  $M_D = 2,0147$  καί  $m \approx \frac{1}{1840}$  προκύπτει:

$$\Delta\lambda = -2,72 \cdot 10^{-4} \lambda_H \quad (3.10).$$

Ὡς προκύπτει ἐκ τοῦ πίνακος (3,2) αἱ ὑπολογισθεῖσαι τιμαί συμφωνοῦν μετά τῶν πειραματικῶν τοιοῦτων.

Διά τὰ βαρύτερα στοιχεῖα ὁ ὅρος  $1 + \frac{m}{M}$  καθίσταται πρακτικῶς ἴσος ἄρως τήν μονάδα καί κατά συνέπειαν θά ἔπρεπε νά ἐξαφανισθῇ ἡ μετατόπισις. Ἐν τούτοις παρατηρεῖται μετατόπισις, ἀλλά δι' ἄλλον λόγον σχετιζόμενον μέ μίαν διαστολήν τοῦ πυρήνος καί ἀβξανομένη μέ τήν μάζαν τούτου. Ἡ σχέσις (3.2) προϋποθέτει σημειακόν πυρήνα.

Ἡ ἀντικατάστασις ἑνὸς ἀτόμου δι' ἑνὸς ἰσοτόπου αὐτοῦ

## Π Ι Ν Α Κ 3.2

Σύγκρισις φασμάτων Η και D (μ.κ.είς Å)

Γραμμαί	H <sub>α</sub>	H <sub>β</sub>	H <sub>γ</sub>	H <sub>δ</sub>
λ <sub>H</sub>	6562,79	4861,33	4340,47	4101,74
-Δλ <sub>παρ.</sub>	1,79	1,33	1,19	1,12
-Δλ <sub>υπολ.</sub>	1,785	1,322	1,191	1,118

είς έν μόριον, προκαλεί μεταβολάς είς τήν συχνότητα δονήσεως αύτου, αίτινες προέρχονται από τήν μεταβολήν της μάζης του πυρήνος. Αί διαφοραί αύται είς τό φάσμα δονήσεως των μορίων μετρώνται καλώς.

Η ενέργεια δονήσεως ενός διατομικού μορίου  $MH_0$ , θεωρουμένου διά τήν άπλότητα ως άρμονικόν δονητόν, δίδεται υπό της γνωστής σχέσεως

$$E = \left( \nu + \frac{1}{2} \right) h\nu_0 \quad (3,11)$$

ένθα  $\nu=0,1,2,3\dots$  παριστά τόν κβαντικόν αριθμόν δονήσεως είς τάς διαφόρους καταστάσεις και  $\nu_0$  ή συχνότης ταλάντωσεως. Επομένως ή  $h\nu_0$  παριστά τήν ένεργειακήν απόστασιν μεταξύ των σταθμών. Πρέπει νά τονισθῆ ότι άποκλίσεις από τήν άρμονικήν δόνησιν παρατηρείται είς όλα τά μόρια, καθίσταται δέ αύτη μεγαλυτέρα μέ αύξησιν του κβαντικού αριθμού δονήσεως  $\nu$ . Άλλά είς τήν περιγραφήν της βασικής συχνότητος, ή παραμέλησις της άναρμονικότητος του δονητού δέν δημιουργεί σοβαράς άποκλίσεις, καθ' όσον ή σταθερά άναρμονικότητος είναι συνήθως της τάξεως  $10^{-2}$ . Διά  $\nu=0$  προκύπτει ή ενέργεια μηδενός.

$$E_c = \frac{1}{2} h\nu_c \quad (3,12)$$

Ἡ συχνότης δονήσεως,  $\nu_0$ , δίδεται ὑπὸ τῆς σχέσεως

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.13)$$

ἐνθα  $k$  = σταθερά δυνάμεως καὶ  $\mu$  = ἡ ἀνηγμένη μάζα

$$\mu = \frac{MM_0}{M+M_0} \quad (3.14)$$

Δι' ἀντικατάστασης, εἰς τὸ μῦρον  $MM_0$ , τοῦ ἀτόμου  $M$  διὰ τοῦ βαρυτέρου ἰσοτόπου αὐτοῦ  $M_1$ , προκύπτει ἐκ τῶν (3.13) καὶ (3.14).

$$\frac{\nu_0}{\nu_1} = \sqrt{\frac{\mu_1}{\mu}} \quad (3.15)$$

Αὕτη τιθεμένη εἰς τὴν σχέσιν (3.12) δίδει

$$\frac{E_0}{E_1} = \sqrt{\frac{\mu_1}{\mu}} \quad (3.16)$$

Ἐκ ταύτης προκύπτει ὅτι τὸ βαρύτερον μῦρον ( $M_1, M_0$ ) ἔχει τὴν μικρότερην ἐνέργειαν δονήσεως.

Ἐπί παραδείγματι διὰ τὸ  $H^{35}Cl$  καὶ  $D^{35}Cl$  ἔχομεν  $M=1$ ,  $M_0=35$  καὶ  $M_1=2$  καὶ  $M_0=35$ . Βάσει τῆς σχέσεως (3.14) προκύπτει

$$\mu = \frac{35}{36} \quad \text{καὶ} \quad \mu_1 = \frac{70}{37}$$

Ἄρα ἡ (3.16) δίδει  $\frac{E_0}{E_1} = 1,39$

Διὰ τὸ  $H_2$   $M=M_0=1$  καὶ  $\mu = \frac{1}{2}$ .

Διὰ τὸ  $D_2$   $M=M_0=2$  καὶ  $\mu=1$

Ἄρα ἐκ τῆς (3.16) εὐρίσκομεν

$$\frac{E_0}{E_1} = \sqrt{2} = 1,41$$

Διά τὸ  $H^{35}Cl$  εὐρέθῃ ἀνωτέρω  $\mu = \frac{35}{36}$ .

Διά τὸ  $H^{37}Cl$ ,  $M=1$ ,  $M_0=37$  καὶ ἄρα  $\mu_1 = \frac{37}{38}$ .

Ἐκ τῆς (3.16) εὐρίσκομεν

$$\frac{E_0}{E_1} = 1,0007$$

Ἐνῶ δηλαδή, διὰ τὰ ἰσότοπα τοῦ  $H_2$ , ἡ ἐνέργεια μηδενός διαφέρει κατὰ 40% περίπου, διὰ τὰ ἰσότοπα τοῦ χλωρίου ἡ διαφορά εἶναι μόνον 0,07%. Ἐκ τούτου καθίσταται σαφές ὅτι ὁ διαχωρισμός τῶν ἰσοτόπων τοῦ χλωρίου εἶναι πολὺ δυσκολώτερος τοῦ διαχωρισμοῦ τῶν ἰσοτόπων τοῦ ὑδρογόνου.

Δεδομένου ὅτι πολλαί διαφοραὶ εἰς τὰς φυσικοχημικὰς ἰδιότητες ὀφείλονται εἰς διαφορὰς εἰς τὴν ἐνέργειαν μηδενός, εἶναι ὀρθότερον νὰ λαμβάνωμεν ἀντὶ τοῦ λόγου, τὴν διαφορὰν εἰς τὴν ἐνέργειαν τοῦ μηδενός.

Ὅπως ἐφ' ὅσον διὰ τὰ δύο μόρια,  $MH_0$  καὶ  $M_1M_0$ , εἶναι:

$$E_0 = \frac{1}{2} h\nu_0 \quad (3.17)$$

καὶ

$$E_1 = \frac{1}{2} h\nu_1$$

Ὅτε οὖν

$$\frac{\nu_1}{\nu_0} = \sqrt{\frac{\mu}{\mu_1}} = \rho \quad (3.18)$$

καὶ

$$\nu_1 = \rho\nu_0 \quad (3.19)$$

εὐρίσκομεν, βάσει τῶν σχέσεων (3.17),

$$E_1 - E_0 = \frac{1}{2} h\rho\nu_0 - \frac{1}{2} h\nu_0 = \frac{1}{2} h\nu_0(\rho - 1)$$

Εἰς τὸν πίνακα (3.3) δίδονται αἱ συχνότητες εἰς τὴν βασικὴν κατάστασιν, αἱ ἐνέργειαι μηδενός καὶ διαστάσεως διὰ μερικὰ μόρια, περιέχοντα διάφορα ἰσότοπα.

## Π Ι Ν Α Κ Σ 3.3.

Βασική συχνότητα, ενέργεια μηδενός και ενέργεια διασπάσεως διατομικών μορίων.

Μόριον	Βασική συχνότης $\bar{\nu}_0 = \nu_0 \text{ εις } \text{cm}^{-1}$	Ενέργεια μηδενός $E_0 \text{ εις } \text{Kcal/Mole}$	Ενέργεια διασπάσεως $E_D \text{ εις } \text{Kcal/Mole}$
H <sub>2</sub>	4405.3	6.212	103.26
HD	3817.1	5.390	104.08
D <sub>2</sub>	3118.8	4.411	105.06
HT	3608.4	5.073	104.38
DT	2845.6	4.030	105.44
T <sub>2</sub>	2553.8	3.603	105.86
NaH	1170.8	1.610	51.6
NaD	845.3	1.202	52.0
H <sup>35</sup> Cl	2989.0	4.236	102.1
D <sup>35</sup> Cl	2143.5	3.063	103.3
H <sup>37</sup> Cl	2987.5	4.234	102.1
D <sup>37</sup> Cl	2139.5	3.057	103.3
HJ	2309.5	3.274	71.6
DJ	1639.5	2.329	72.5

Δεδομένου ότι αι καμπύλαι της δυναμικής ενεργείας διά τὰ ισότοπα του αυτού στοιχείου, δύνανται νά θεωρηθούσιν περίπου ως αι αὐταί, ἔπεται ὅτι αἱ μεταβολαί εἰς τὴν ἐνέργειαν διασπάσεως θά καθορίζωνται ἐκ τῆς μεταβολῆς τῆς ἐνεργείας μηδενός, ἥτοι  $-\Delta E_0 = \Delta E_D$ . Ἡ συχνότης δίδεται εἰς τὸν πίνακα τοῦτον εἰς  $\text{cm}^{-1}$ . Ἡ ἀντικατάστασις ἑνὸς ἀτόμου τοῦ μορίου δι' ἑνὸς βαρυτέρου ἰσοτόπου, ἐπηρεάζει ἐλάχιστα τὸ φάσμα τῶν ἠλεκτρονιακῶν μεταπτώσεων καὶ ὡς ἐκ τούτου αἱ μεταβολαί αὗται δύνανται νά παραμεληθούσιν. Ἰδιαίτερος ὁμοιωσὶς ἐπηρεάζεται τὸ φάσμα δονήσεως τοῦ μορίου. Εἶναι ἐνδιαφέρον νά τονισθῇ ὅτι ὀλίγον μετὰ τὴν ἀνακάλυψιν τοῦ δευτερίου, διεπιστώθη εἰς τὸ φάσμα τοῦ μορίου H<sup>35</sup>Cl καὶ εἰς ἀπόστασιν περίπου 810  $\text{cm}^{-1}$ , ἕν δεύτερον σύστημα ταινιῶν ὀφειλόμενον εἰς τὸ D<sup>35</sup>Cl.

Ἐκ τῶν ἀποστάσεων τῶν γραμμῶν εὐρέθη ὅτι  $\rho^2 = 0,51443$  δπερ ἀντιστοιχεῖ εἰς AB τοῦ δευτερίου 2,0144, ἐν συμφωνίᾳ μετὰ τῶν τιμῶν ἐκ τοῦ φασματογράφου τῶν μαζῶν. Τὸ φάσμα περιστροφῆς τοῦ μορίου ἐμφανίζει ὁμοίως διαφοράς, ἀλλὰ αὗται εἶναι σχετικῶς μικραί.

Ἡ ἐνέργεια περιστροφῆς ἐνὸς διατομικοῦ μορίου θεωρημένου ὡς μὴ ἐλαστικοῦ περιστροφέως δίδεται ὑπὸ τῆς τρέσεως:

$$E_{\tau} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \quad (3.20)$$

Ἐνθα  $J = \delta$  κβαντικός ἀριθμὸς τῆς περιστροφῆς καὶ  $I = \eta$  ροπή ἀδρανείας ὡς πρὸς ἄξονα κάθετον ἐπὶ τὴν εὐθείαν μεταξὺ τῶν ἀτόμων καὶ διερχόμενον διὰ τοῦ κέντρου βάρους αὐτοῦ. Ἡ ροπή ἀδρανείας εἶναι ἀνάλογος τῆς ἀνηγμένης μάζης,

$$I = \mu R^2 \quad (3.21)$$

Ἐνθα  $R = \eta$  σταθερὰ ἀπόστασις τῶν δύο ἀτόμων τοῦ μορίου.

Ἐπομένως διὰ δύο ἰσοτοπικά μόρια εὐρίσκομεν

$$\frac{E'_{\tau}}{E_{\tau}} = \frac{\mu}{\mu'} = \rho^2 \quad (3.22)$$

Ἐκ ταύτης προκύπτει εὐκόλως

$$\Delta\nu = \nu(\rho^2 - 1) \quad (3.23)$$

Ἐφ' ὅσον αἱ συχνότητες περιστροφῆς εἶναι πολὺ μικρότεραι τῶν συχνοτήτων δονήσεως, ἔπεται ὅτι ἡ μετατόπισις εἰς τὸ φάσμα περιστροφῆς, λόγῳ ἰσοτοπικῆς ἀντικαταστάσεως, εἶναι λίαν μικρά καὶ μόνον με ἀκριβεῖς μετρήσεις δύναται γὰ διαπιστωθῆ.

Γενικῶς ἐν μίγμα δύο ἰσοτοπικῶν μορίων δεικνύει ἐν σύνθετον φάσμα, ἐκ δύο φασμάτων ἀποτελούμενον, ἡ ἀπόστασις μεταξὺ τῶν ὁποίων καθορίζεται ἐκ τῶν μεταβολῶν εἰς

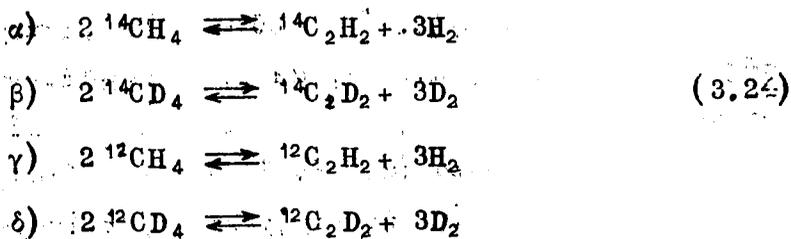
τήν ενέργειαν δονήσεως. Ἐκ τοιούτων φασμάτων διεπιστάθη ἀρχικῶς ἡ ὑπαρξίς τῶν  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  καί  $^{18}\text{O}$ .

### 3.5. Ἴσοτοπική επίδρασις ἐπὶ τῆς χημικῆς ἰσορροπίας.

Αἱ θέσεις τῆς ἰσορροπίας τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων, ὡς καὶ αἱ ταχύτητες μεθ' ὧν αὗται δρῶσιν, δεικνύουσιν μικρὰς συνήθως διαφορὰς διὰ τὰ λαμβάνοντα μέρος εἰς τὴν ἀντίδρασιν ἰσότοπα ἑνὸς καὶ τοῦ αὐτοῦ στοιχείου.

Ἡ επίδρασις αὕτη τῆς ἰσοτοπικῆς συνθέσεως ἐπὶ τῆς σταθερᾶς τῆς χημικῆς ἰσορροπίας τῶν συνήθων χημικῶν ἀντιδράσεων, ὡς καὶ τῶν ἀντιδράσεων ἰσοτοπικῆς ἀνταλλαγῆς, προέρχεται ἐν τελευταία ἀναλύσει ἐκ τῆς διαφορᾶς μάζης.

Ἡ σταθερὰ διαστάσεως τοῦ μορίου  $\text{D}_2$  ἢ  $\text{T}_2$  εἶναι διάφορος τῆς σταθερᾶς διαστάσεως, τοῦ  $\text{H}_2$ . Ὁμοίως, παρατηροῦνται, εἰς μικρότερον βαθμὸν, διαφοραὶ καὶ εἰς ἄλλας ἰσορροπίας ὡς ἐπὶ παραδείγματι εἰς τὰς ἰσορροπίας,



Διὰ τὰς ἰσορροπίας ταύτας ἰσχύει

$$K_\alpha \neq K_\beta \neq K_\gamma \neq K_\delta \quad (3.25)$$

ἀλλ' αἱ διαφοραὶ εἶναι μικραὶ, ἰδιαιτέρως μεταξὺ  $K_\alpha$  καὶ  $K_\gamma$  ὡς καὶ  $K_\beta$  καὶ  $K_\delta$ .

Ὡς ἀντιδράσεις ἰσοτοπικῆς ἀνταλλαγῆς ὀρίζομεν τὰς ἀντιδράσεις καθ' ἃς τὰ ἰσότοπα νουκλίδια ἀνταλλάσσουν θέσεις μεταξὺ δύο ἢ περισσοτέρων μορίων, ὡς ἐπὶ παρα-

δείγματι ή αντίδρασις

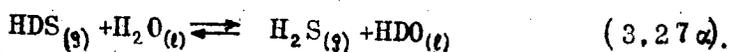


Ένθα  $A^*$  και  $A$  είναι ισότοπα νουκλίδια ανταλλασσόμενα μεταξύ των μορίων  $AB$  και  $AC$ . Μία τοιαύτη άνακατανομή των ισότοπων αποτελεί μίαν πραγματικήν χημικήν αντίδρασιν ήτις χαρακτηρίζεται από δεδομένην σταθεράν ταχύτητος και σταθεράν ίσορροπίας. Τήν ίσορροπίαν όνομάζομεν ίσορροπίαν ίσοτοπικής ανταλλαγής. Αί ίσορροπίαι ίσοτοπικής ανταλλαγής διακρίνονται, κατά τά γνωστά, είς όμογενείς και έτερογενείς ίσορροπίας. Είς τήν ίσορροπίαν (3.26) ή σταθερά αύτης είναι:

$$K = \frac{|A^*C| \cdot |AB|}{|AC| \cdot |A^*B|} \quad (3.27)$$

Έάν τό χημικόν δυναμικόν των ίσοτοπιικών μορίων ήτο τό αυτό, δέν θά ύπήρχεν ίσοτοπική επίδρασις και ή σταθερά ίσορροπίας θά είχε τήν τιμήν  $K=1$ , ήτις και αντίστοιχεί είς όμοιόμορφον κατανομήν. Έν τούτοις άνευρίσκομεν τιμές της σταθεράς ίσορροπίας  $K$ , αίτινες άποκλίνουν περισσότερο ή όλιγώτερον της μονάδος. Τοϋτο σημαίνει ότι είς τήν θέσιν της ίσορροπίας δέν έχομεν όμοιόμορφον κατανομήν. Αί διαφοραί είς τήν ταρήν σταθεράς ίσορροπίας είς τά έλαφρά στοιχεία, είναι, λόγω της μεγάλης διαφοράς μάζης, αρκετά μεγάλαι, ώστε νά χρησιμοποιώνται αι ίσορροπίαι αύται διά τόν χημικόν διαχωρισμόν των ισότοπων.

Θεωρήσωμεν επί παραδείγματι τήν έτερογενή ίσορροπίαν της ίσοτοπικής ανταλλαγής



Ἡ σταθερά ἰσορροπίας ταῦτης

$$K = \frac{[H_2S]_{(g)} [HDO]_{(l)}}{[HDS]_{(g)} [H_2O]_{(l)}} \quad (3.27)$$

εὐρέθη ὅτι εἶναι:  $K = 2,34$  εἰς  $25^\circ C$

καί  $K = 1,92$  εἰς  $100^\circ C$

Ἐφ' ὅσον ἔχομεν  $K > 1$ , εὐνοεῖται ἡ συγκέντρωσις τοῦ δευτερίου εἰς τὸ HDO ἢτοι παρατηρεῖται ἐμπλουτισμὸς τοῦ ὑγροῦ  $H_2O$  εἰς δευτέριον. Ἐκ τῶν τιμῶν τῆς σταθερᾶς ἰσορροπίας προκύπτει ὅτι αὕτη ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς θερμοκρασίας. Τοῦτο χρησιμοποιεῖται διὰ τὸν ἐμπλουτισμὸν τοῦ ὕδατος εἰς βαρὺ ὕδωρ. Ἐκ τῆς σχέσεως (3.27) καὶ τῶν τιμῶν τῆς σταθερᾶς ἰσορροπίας εἰς τὰς δύο θερμοκρασίας, προκύπτει ὅτι ἡ περιεκτικότης τοῦ  $HDS_{(g)}$  εἰς δευτέριον, κατὰ τὴν ἰσορροπίαν μὲ  $H_2O_{(l)}$ , εἶναι μικροτέρα εἰς  $25^\circ C$  ἢ εἰς  $100^\circ C$ . Ἐάν τὸ, εἰς θερμοκρασίαν  $25^\circ C$  πτωχὸν εἰς δευτέριον,  $HDS_{(g)}$  φέρωμεν εἰς τὴν θερμοκρασίαν  $100^\circ C$  καὶ ἀφήσωμεν ν' ἀποκατασταθῇ ἰσορροπία μετὰ νέου  $H_2O_{(l)}$ , τότε, βάσει τῆς σχέσεως (3.27) θά συμβῇ τὸ ἀντίθετον, ἢτοι τὸ  $H_2O_{(l)}$  ὅπερ περιέχει, φυσικῶς,  $D_2O$ , θά δώσῃ δευτέριον εἰς τὸ πτωχὸν εἰς δευτέριον  $HDS_{(g)}$ . ἢτοι τὸ  $HDS_{(g)}$  εἰς τοὺς  $100^\circ C$  θά ἔχη τὴν συγκέντρωσιν ἰσορροπίας τὴν ἀντιστοιχοῦσαν εἰς  $100^\circ C$  ἢτις εἶναι μεγαλύτερα τῆς συγκεντρώσεως ἰσορροπίας τοῦ  $HDS_{(g)}$  εἰς  $25^\circ C$ . Τὸ ἐμπλουτισθὲν εἰς δευτέριον  $HDS_{(g)}$  φέρομεν εἰς νέαν ἰσορροπίαν εἰς  $25^\circ C$ , ὅτε ἀποδίδεται δευτέριον καὶ οὕτως ἔχομεν νέον ἐμπλουτισμὸν τοῦ ὕδατος εἰς βαρὺ ὕδωρ κ.ο.κ. Δηλαδή τὸ ὑδρόθειον ἐργάζεται ὡς μεταφορεὺς τοῦ δευτερίου ὅστις μεταφέρει τοῦτο ἀπὸ μίαν θερμοκράνην δεξαμενὴν ὕδατος εἰς τὴν ψυχρὰν δεξαμενὴν. Ἡ μέ-

θοδος αυτή θέλει αναπτυχθῆ εἰς τὸ κεφάλαιον ἐπὶ τοῦ διαχωρισμοῦ τῶν ἰσοτόπων (μέθοδος θερμῆς - ψυχρᾶς δεξαμενῆς).

### 3.6. Συναρτήσεις κατανομῆς.

Κατὰ τὴν θερμοκίνη ἰσορροπίαν τὰ διάφορα μόρια ἑνός καὶ τοῦ αὐτοῦ εἴδους κατέχουν διάφορον ἐνέργειαν  $E_i$ . Ἀλλὰ καὶ διὰ τὴν αὐτὴν ἐνέργειαν  $E_i$ , εἶναι δυνατόν νὰ ἔχωμεν διάφορον κατανομὴν ταύτης ἐπὶ τῶν διαφόρων βαθμῶν ἐλευθερίας ἑνός μορίου ἢ τις εἶναι διάφορος εἰς ἕτερα μόρια. Ἐν μέρος τῆς ἐνεργείας ταύτης εἶναι ὑπὸ μορφήν μεταφορικῆς ἐνεργείας  $E_t$ . Ἐν μῦριον κατέχει τρεῖς βαθμούς μεταφορικῆς ἐνεργείας. Ἐν μέρος τῆς ἐνεργείας  $E_i$  εἶναι ὑπὸ μορφήν ἐνεργείας δονήσεως  $E_v$ . Ἀτομικὰ μόρια κατέχουν ἕναν βαθμὸν ἐλευθερίας δονήσεως. Διὰ μὴ εὐθύγραμμα μόρια ἐκ  $n$  ἀτόμων, ἔχομεν  $3n-6$  βαθμούς ἐλευθερίας δονήσεως καὶ διὰ εὐθύγραμμα μόρια  $3n-5$ . Ἐκαστον μῦριον, ἐν ἀερίῳ καταστάσει, δύναται νὰ ἔχη περιστροφικὴν ἐνέργειαν  $E_r$ , μὲ δύο βαθμούς ἐλευθερίας περιστροφῆς διὰ τὰ εὐθύγραμμα μόρια καὶ τρεῖς διὰ τὰ μὴ εὐθύγραμμα. Ἐπίσης τὸ μῦριον περιέχει καὶ ἠλεκτρομαγνητικὴν ἐνέργειαν  $E_e$ . Ἐν πολὺ μικρὸν μέρος τῆς  $E_i$  ἀποτελεῖ ἡ ἐνέργεια λόγω spin τοῦ πυρῆνος  $E_s$ . Κατὰ συνέπειαν ἡ ἐνέργεια ἑνός μορίου δύναται νὰ θεωρηθῆ, κατὰ προσέγγισιν, ὡς ἀποτελουμένη ἐκ τῶν ἐνεργειῶν

$$E_i \approx E_t + E_r + E_v + E_{el} + E_s \quad (3.28).$$

Ἡ ἐνέργεια  $E_i$  ἀλλὰ καὶ ἡ κατανομὴ αὐτῆς, εἶναι διάφορος διὰ τὰ διάφορα μόρια. Εἰς τὴν ἰσορροπίαν εὐρίσκονται, ἐκ

τοῦ συνολικοῦ ἀριθμοῦ  $N$  τῶν μορίων, εἰς ἑκάστην κατάστα-  
σιν  $N_0, N_1, N_2, \dots$  μόρια. Μερικαί ἐκ τῶν καταστάσεων τού-  
των μέ τήν αὐτήν ἐνέργειαν  $E_i$ , δύνανται νά πραγματοποιη-  
θοῦν διά  $g$  διαφόρων τρόπων. Τό μέγεθος  $g$  ἀποτελεῖ τό  
στατιστικόν βάρος μιᾶς καταστάσεως μέ ἐνέργειαν  $E_i$ . Τοῦ-  
το εἶναι 1 ὅταν ἡ κατάσταση αὕτη δύναται νά πραγματο-  
ποιηθῇ κατά ἓνα μόνον τρόπον.

Ἡ συνάρτησις κατανομῆς εἶναι

$$f = \sum g_i e^{-E_i/kT} \quad (3.29)$$

ἐνθα τό ἄθροισμα περιλαμβάνει ὅλας τάς ἐνεργειακάς κα-  
τάστάσεις τοῦ μορίου. Αὕτη ἐν συνδυασμῷ μέ τήν (3.28)  
δίδει

$$\begin{aligned} f &= \sum_i g_i e^{-(E_t + E_r + E_v + E_e + E_s)/kT} \\ &= \sum_t g_t e^{-E_t/kT} \sum_r g_r e^{-E_r/kT} \sum_v g_v e^{-E_v/kT} \sum_e g_e e^{-E_e/kT} \sum_s g_s e^{-E_s/kT} \\ &= f_t \cdot f_r \cdot f_v \cdot f_e \cdot f_s \end{aligned} \quad (3.30)$$

Δηλαδή ἡ συνάρτησις κατανομῆς τοῦ μορίου  $f$  συνίσταται  
ἐκ τοῦ γινομένου τῶν συναρτήσεων κατανομῆς διά τήν με-  
ταφορικὴν, περιστροφικὴν κλπ. κίνησιν. Ὁ προσδιορισμός  
συνεπῶς τῆς συναρτήσεως κατανομῆς τοῦ μορίου ἀνάγεται  
εἰς τόν προσδιορισμόν τῶν ἐπί μέρους τούτων συναρτήσεων.  
Ὡς ἐκ τούτου θά ἐξετασθοῦν αὐταί κεχωρισμένως.

#### α) Συνάρτησις κατανομῆς μεταφορικῆς ἐνεργείας.

Κατά τήν κβαντικὴν θεωρίαν ἡ μεταφορικὴ ἐνέργεια  
σωματίου κινουμένου ἐλευθέρως ἐντός δοχείου διαστάσεων  
 $a \times b \times c$  δίδεται ὑπό τῆς σχέσεως

$$E_t = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \quad (3.31)$$

ένθα  $n_x, n_y, n_z =$  ακέραιοι θετικοί αριθμοί οφτινες δύνανται να θεωρηθούν ως οι κβαντικοί αριθμοί διά τήν μεταφορικήν κίνησιν κατά τήν διεύθυνσιν  $x, y$  ή  $z$ , και  $m = \hbar$  μάζα τού σωματίου.

Άρα ή συνάρτησις κατανομής τής μεταφορικής κινήσεως γράφεται:

$$f_t = \sum_i g_t e^{-E_t/KT} = \sum_i g_t \exp \left[ -\frac{h^2}{8mKT} \left( \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \right] \quad (3.32)$$

Τό στατιστικόν βάρους  $g$  έκάστης στάθμης είναι μονάς. Έφ' όσον αι στάθμαι τής μεταφορικής ένεργείας απέχουν έλάχιστα ή μία τής άλλης, ή (3.32) δύναται να γραφή.

$$f_t = \int_{n_x=0}^{n_x=\infty} \exp \left[ -\frac{h^2}{8mKTa^2} n_x^2 \right] dn_x \int_{n_y=0}^{n_y=\infty} \exp \left[ -\frac{h^2}{8mKTb^2} n_y^2 \right] dn_y \int_{n_z=0}^{n_z=\infty} \exp \left[ -\frac{h^2}{8mKTC^2} n_z^2 \right] dn_z \quad (3.33)$$

ένθα  $g_t = 1$

Έκαστου ολοκλήρωμα τής (3.33) είναι τής μορφής

$$\int_0^{\infty} e^{-\alpha^2 x^2} dx = \frac{1}{2\alpha} \sqrt{\pi} \quad (3.34)$$

και ούτω ή (3.33) γράφεται

$$f_t = \frac{\alpha \sqrt{2mKT}}{h} \sqrt{\pi} \cdot \frac{b \sqrt{2mKT}}{h} \sqrt{\pi} \cdot \frac{c \sqrt{2mKT}}{h} \sqrt{\pi} = \frac{(2\pi mKT)^{3/2}}{h^3} V \quad (3.35)$$

ένθα  $V = a \times b \times c = \delta$  όγκος τού δοχείου.

Εἰς τὴν σχέσιν (3.35) , τὸ μόνον μέγεθος ὄπερ ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν ἰσοτοπικὴν σύνθεσιν εἶναι ἡ μάζα  $m$  τοῦ σωματίου.

β) Συνάρτησις κατανομῆς ἐνεργείας περιστροφῆς.

Ἡ ἐνέργεια περιστροφῆς δίδεται ὑπὸ τῆς σχέσεως

$$E_r = J(J+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I} \quad (3.36)$$

ἐνθα  $J = \delta$  κβαντικός ἀριθμὸς τῆς ἐλευθέρως περιστροφῆς τοῦ μορίου καὶ  $I = \mu R^2 = \eta$  ροπή ἀδρανείας. Τὸ στατιστικὸν βάρους εἶναι

$$g_r = \frac{2J+1}{\sigma} \quad (3.37)$$

(ἐνθα  $\sigma = \delta$  ἀριθμὸς συμμετρίας) διότι δι' ἐκάστην τιμὴν τοῦ  $J$  ὑπάρχουν  $2J+1$  διάφοροι καταστάσεις ἔχουσαι τὴν αὐτὴν ἐνέργειαν μεταξὺ τῶν δύο ἀξόνων περιστροφῆς. Πέραν τούτου αἱ ἐπιτρεπόμεναι τιμαὶ τοῦ  $J$  ἐξαρτῶνται ἐκ τοῦ ἀριθμοῦ συμμετρίας  $\sigma$ . Οὗτος παριστᾷ τὸν ἀριθμὸν τῶν ἰσοδυνάμων προσανατολισμῶν κατὰ τὴν περιστροφήν κατὰ  $360^\circ$  περίξ ἐκάστου ἀξονος συμμετρίας. Οὗτος ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἀτόμων εἰς τὸ μόριον . Ἐπί παραδείγματι δι' ἓν διατομικὸν ἑτεροπυρηνικὸν μόριον  $\sigma=1$ . Δι' ἓν μόριον ἐκ δύο ὁμοίων ἀτόμων ἐμφανίζονται, κατὰ τὴν περιστροφήν αὐτοῦ κατὰ  $360^\circ$ , δύο ἰσοδύναμοι προσανατολισμοί, ἥτοι  $\sigma=2$ .

Διὰ τὴν ἀπλὴν περίπτωσιν ἀπλοῦ διατομικοῦ ἢ εὐδυσγράμμου πολυατομικοῦ μορίου θεωρουμένου ὡς μὴ ἐλαστικοῦ περιστροφῆς, ἡ συνάρτησις κατανομῆς τῆς περιστροφικῆς ἐνεργείας εἶναι

$$r_{\tau} = \sum_{J=0}^{\infty} \frac{2J+1}{\sigma} e^{-J(J+1)(h^2/8\pi^2 I K T)} \quad (3.38)$$

Διότι  $T \gg \theta_{\tau}$  ένθα  $\theta_{\tau} = \frac{h^2}{8\pi^2 I K}$ , ή (3.38) δι'έν διατομικών μόριον δίδει:

$$\begin{aligned} r_{\tau} &= \int_0^{\infty} \frac{2J+1}{\sigma} e^{-J(J+1)(h^2/8\pi^2 I K T)} dJ \\ &= \frac{8\pi^2 I K T}{\sigma h^2} \end{aligned} \quad (3.39)$$

Ο αριθμός συμμετρίας  $\sigma$  δι'εύθύγραμμα πολυατομικά μόρια έχοντα επίπεδον συμμετρίας ( $0=C=0$ ) είναι 2·καί 1 διότι α μή έχοντα τοιοῦτον ( $N \equiv N=0$ ),

Διὰ πολυατομικά μόρια, μέ κυρίας ροπάς αδρανείας  $I_A, I_B, I_C$  αντίστοιχος ανάπτυξις δίδει

$$r_{\tau} = \frac{3\pi^2 (3\pi^3 I_A I_B I_C)^{1/2} (KT)^{3/2}}{\sigma h^3} \quad (3.40)$$

Διὰ τὰ  $H_2O$   $\sigma=2$ ,  $NH_3$   $\sigma=3$ ,  $CH_4$   $\sigma=12$  κλπ.

### γ) Συνάρτησις κατανομής ενεργείας δονήσεως.

Η ενέργεια δονήσεως τού μορίου δίδεται υπό της σχέσεως (3.11).

$$E_v = \left( v + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad (3.11)$$

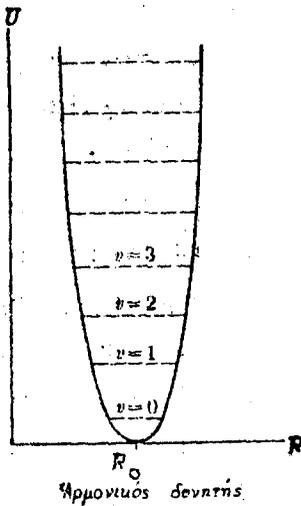
ένθα ή ενέργεια διὰ  $v=0$  αντίστοιχέτ εις τήν ενέργειαν μηδενός.

Η έξίσωσις αυτή ισχύει διὰ μικρόν πλάτος δονήσεων διότι ισχύει ο νόμος τού Hooke, καθ'όν ή δυναμική ενέργεια είναι ανάλογος τού τετραγώνου της μετατοπίσεως

$$U = \frac{1}{2} K(R - R_0)^2 \quad (3.41)$$

ένθα  $K = \eta$  σταθερά δυνάμεως.

Τό διάγραμμα έπομένως τής δυναμικής ένεργείας είν-  
 ναι άπλη παραβολή, ως φαίνεται εΐς τό σχήμα (3.2) καί



Σχ. 3.2. Δυναμική συνάρ-  
 τησης άρμονικού δονητού.

έν τοσ όποΐου προκύπτει ότι  
 ή διάσπασις τοσ δεσμοσ τοσ  
 μορίου θά λαμβάνη χώραν εΐς  
 άπειρον τιμήν δυναμικής έ-  
 νεργείας. Έφ' όσον όμως, ως  
 γνωρίζομεν, ή διάσπασις αύτη  
 λαμβάνει χώραν εΐς πεπερα-  
 σμένην τιμήν ένεργείας, πρέ-  
 πει νά χρησιμοποιηθῆ έτέρα  
 δυναμική συνάρτησις ήτις, εΐς  
 μικράς τιμάς δυναμικής ένερ-  
 γείας, νά δύναται νά μεταπίπτη  
 εΐς τόν νόμον τοσ Hooke. Ή

συνάρτησις ήτις ίκανοποιεΐ  
 τάς ως άνω άπαιτήσεις εΐναι ή συνάρτησις Morse

$$U = D(1 - e^{-\beta(R-R_0)})^2 \quad (3.42)$$

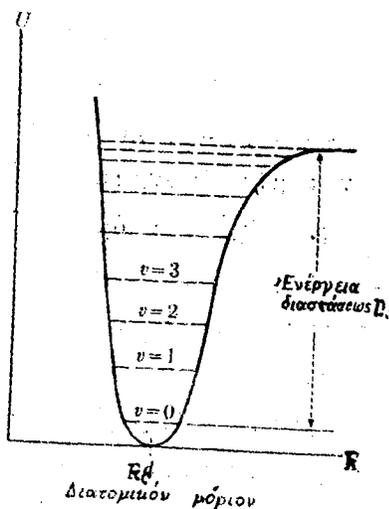
ήτις διά  $R \rightarrow \infty$  δΐδει  $U \rightarrow D$ , ένθα  $D = \eta$  ένεργεια δια-  
 στάσεως. Ή συνάρτησις αύτη καταλήγει εΐς τόν νόμον τοσ  
 Hooke διά μικράς δονήσεις, ήτοι

$$\begin{aligned} U &= D(1 - e^{-\beta(R-R_0)})^2 = D[1 - 1 + \beta(R-R_0)]^2 \\ &= D\beta^2 (R-R_0)^2 \end{aligned} \quad (3.43)$$

ούτω καταλήγει αύτη εΐς τήν σχέσιν (3.41) διά μικράς  
 δονήσεις

$$\frac{1}{2} (2D\beta^2) (R-R_0)^2 = \frac{1}{2} K(R-R_0)^2 \quad (3.44)$$

Ἡ δυναμικὴ συνάρτησις τοῦ Morse παρίσταται εἰς τὸ σχῆμα (3.3.). Παρατηροῦμεν ἐν τοῦ σχήματος ὅτι διὰ μεγάλας τιμὰς τοῦ κβαντικού ἀριθμοῦ δονήσεως  $v$ , αἱ ἀποστάσεις τῶν διαφόρων σταθμῶν ἐνεργείας δονήσεως ἐλαττοῦνται καὶ καταλήγουν τελικῶς εἰς συνεχές φάσμα ἀντιστοιχοῦν εἰς τὴν μεταφορικὴν ἐνέργειαν τῶν θραυσμάτων τοῦ διασπασθέντος δεσμοῦ.



Σχ. 3.3. Δυναμικὴ συνάρτησις διατομικοῦ μορίου.

Ἡ ἐνέργεια διαστάσεως τοῦ μορίου ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν ἀπόστασιν  $D_0$ .

Ἡ συνάρτησις κατανομῆς τῆς ἐνεργείας δονήσεως ἁρμο-

νικὸν δονητοῦ δίδεται ὑπὸ τῆς σχέσεως:

$$f_v = \sum_{v=0}^{v=v^*} e^{-(v+\frac{1}{2})h\nu/kT} \quad (3.45)$$

Ἐνθα  $v^*$  ἡ τελευταία ἐνεργειακὴ στάθμη δονήσεως κάτωθεν τῆς διαστάσεως.

Ἡ σχέσηις (3.45) γράφεται.

$$f_v = e^{-\frac{1}{2}(h\nu/kT)} \sum_{v=0}^{v=v^*} e^{-vh\nu/kT} \quad (3.46)$$

Ἀλλὰ

$$\sum_{v=0}^{v=v^*} e^{-vh\nu/kT} = 1 + e^{-h\nu/kT} + e^{-2h\nu/kT} + e^{-3h\nu/kT} + \dots \quad (3.47)$$

ἥτις ἀποτελεῖ γεωμετρικὴν σειρὰν τῆς μορφῆς

$$S = a + at + at^2 + at^3 + \dots \quad (3.48)$$

τό άθροισμα της οποίας είναι:

$$S = \frac{\alpha}{1-\tau} \quad (3.49).$$

Συγκρίνοντας τάς σχέσεις (3.49), (3.48) μέ την (3.47) εδρίσκομεν  $\alpha=1$  καί  $\tau=e^{-h\nu/kT}$  καί συνεπώς ή (3.47) γράφεται:

$$\sum_{\nu=0}^{\nu=U^h} e^{-\nu h\nu/kT} = f_{\nu}^0 = \frac{1}{1-e^{-h\nu/kT}} \quad (3.50).$$

Έπομένως

$$\begin{aligned} f_{\nu} &= e^{-\frac{1}{2}h\nu/kT} \frac{1}{1-e^{-h\nu/kT}} \\ &= e^{-\frac{1}{2}h\nu/kT} \cdot f_{\nu}^0 \end{aligned} \quad (3.51).$$

Είς την περίπτωσην κολυατομικών μορίων, χρησιμοποιείται τό πρότυπον τών ανεξαρτήτων άρμονικών δονητών, ότε δι' έν τοιούτον σύστημα, όπερ έχει  $3n-5$  ή  $3n-6$  βαθμούς έλευθερίας, έχομεν  $3n-5$  ή  $3n-6$  δονητάς καί συνεπώς

$$f_{\nu}^0 = \prod_{i=1}^{i=3n-5(6)} (1-e^{-h\nu_i/kT})^{-1} \quad (3.52).$$

#### δ) Συνάρτησις κατανομής ήλεκτρονιακής ένεργείας

Αύτη δίδεται υπό της σχέσεως:

$$f_e = \sum_e g_e e^{-E_{e0}/kT} \quad (3.53)$$

ένθα τό άθροισμα αναφέρεται είς όλας τάς έπιτρεπομένας τιμάς τών ήλεκτρονιακών σταθμών. Έπειδή αί ήλεκτρονικάί στάθμαι ένεργείας κείνται άρκετά όπεράνω της βασικής τοιαύτης, έπεται ότι είς τάς συνήδεις θερμοκρασί-ας δέν έχομεν ήλεκτρονικάς διεγέρσεις ( $e^{-\frac{E_{e0}}{kT}} \rightarrow 1$ ) καί ώς έκ τούτου ή (3.53) καθίσταται:

$$f_e = \sum_e g_e = g_{el} \quad (3.54).$$

Εἰς τὴν προσέγγισιν ταύτην ὑπάρχουν βεβαίως ἑξαιρέσεις. Διὰ τὰ μόρια ἅτινα ἔχουν πολλαπλὴν βασικὴν κατάστασιν, ὡς  $\text{NO}$ ,  $\text{O}_2$ , ρίζαι κλπ. ἡ συνάρτησις κατανομῆς πρέπει νὰ τροποποιηθῇ καθ' ὅσον ἡ πολλαπλὴ βασικὴ κατάστασις τροποποιεῖ ἀντιστοίχως καὶ τὴν συνάρτησιν κατανομῆς τῆς ἐνεργείας περιστροφῆς.

ε) Συνάρτησις κατανομῆς spin πυρῆνος:

Ἡ συνάρτησις αὕτη παρίσταται ὑπὸ τῆς σχέσεως

$$\begin{aligned} f_s &= \sum_i g_s e^{-E_s/kT} \\ &= \sum_i (2I+1) e^{-E_s/kT} \end{aligned} \quad (3.55)$$

ἐνθα  $I = 0$  κβαντικός ἀριθμὸς τοῦ spin τοῦ πυρῆνος τοῦ στοιχειοτύπου. Ἡ ἀτομικὴ μάζα τοῦ πυρῆνος τοῦ στοιχειοτύπου  $\sigma_a$  τιστικὸν βάρος διὰ τὰ διατομικὰ ἑτεροπυρηνικὰ μόρια εἶναι  $g_s = g_a g_b$  καὶ  $g_s = g^2$  διὰ τὰ ὁμοιοπυρηνικὰ τοιαῦτα. Ἐάν ἡ ἐνέργεια  $E_s$  θεωρηθῇ ὡς μηδέν εἰς τὴν βασικὴν κατάστασιν,  $E_s = 0$ , τότε ἡ σχέση (3.55) γράφεται

$$f_s = \sum_i g_s \quad (3.56)$$

3.7. Ἐπιλογισμὸς σταθερᾶς ἰσορροπίας.

Ἡ θεωρητικὴ ἐπιλογισμὸς τῆς σταθερᾶς ἰσορροπίας μιᾶς ἰσοτοπικῆς ἀνταλλαγῆς ἔχει ἰδιαίτερον πρακτικὸν ἐνδιαφέρον, καθ' ὅσον ἐπιτρέπει τὴν καλυτέραν ἐκλογὴν τῆς χρησιμοποιηθησομένης μεθόδου διαχωρισμοῦ ὡς καὶ τὴν προβλεψὶν τῶν ἀποτελεσμάτων τῆς μεθόδου. Ὁ ἐπιλογισμὸς οὗτος ἐκ τῶν συναρτήσεων κατανομῆς, ἀπλοποιεῖται ἐν μέρει, διότι εἰς ἀριθμὸς ὑπεισερχομένων παραμέτρων ἐκπίπτει, δεδομένου ὅτι αὐταί, κατὰ τὴν ἀντικατάστασιν δι' ἑτέρου ἰσοτύπου, πρακτικῶς δὲν μεταβάλλονται. Κατὰ συνέ-

πειαν χρησιμοποιούνται μόνον αὶ παράμετροι αὶ σχετιζόμεναι μὲ μεταβολάς μάζης καὶ τῶν ἐξ αὐτῆς ἐξαρτωμένων μεγεθῶν, ὡς ἡ ροπή ἀδρανείας, ἡ συχνότης δονήσεως, ἡ ἐνέργεια μηδενός.

$$\text{Ἐφ' ὅσον } f = \sum_i g_i e^{-E_i/kT} = g_0 e^{-E_0/kT} + g_1 e^{-E_1/kT} + g_2 e^{-E_2/kT} + \dots \quad (3.57)$$

$$\text{ἄρα } \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_V = \frac{E_0}{kT^2} g_0 e^{-E_0/kT} + \frac{E_1}{kT^2} g_1 e^{-E_1/kT} + \frac{E_2}{kT^2} g_2 e^{-E_2/kT} + \dots$$

$$\eta \quad kT^2 \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_V = g_0 E_0 e^{-E_0/kT} + g_1 E_1 e^{-E_1/kT} + g_2 E_2 e^{-E_2/kT} + \dots \quad (3.58)$$

Ἐάν  $E = \eta$  πράγματικῆ ἐσωτερικῆ ἐνέργεια  $N$  μορίων καὶ  $E_0 = \eta$  ἐσωτερικῆ ἐνέργεια τούτων ὅταν ἕκαστὰ μόρια εὐρίσκονται εἰς τὴν κατωτάτην στάθμην, θά ἔχωμεν:

$$E - E_0 = N_0 E_0 + N_1 E_1 + N_2 E_2 + \dots = \frac{N}{f} (g_0 E_0 e^{-E_0/kT} + g_1 E_1 e^{-E_1/kT} + \dots) \quad (3.59)$$

$$\text{καθ' ὅσον } N_i = \frac{N_0}{g_0} g_i e^{-E_i/kT} = \frac{N}{f} g_i e^{-E_i/kT}$$

Εἶναι προφανές ὅτι βάσει τῆς (3.58) ἐφ' ὅσον ὁ ἀριθμὸς  $N$  ἀναφέρεται εἰς 1 mole, ἡ ἐξίσωσις (3.59) δύναται νὰ γραφῆ:

$$E - E_0 = \frac{NkT^2}{f} \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_V = RT^2 \left( \frac{\partial \ln nf}{\partial T} \right)_V \quad (3.60)$$

$$\text{Ὁμοίως ἔχομεν } S = RT \ln \left( \frac{f}{N} \right) + RT \left( \frac{\partial \ln nf}{\partial T} \right)_V + R \quad (3.61)$$

$$\text{Ἐφ' ὅσον } G = E - TS + pV \quad (3.62)$$

$$\begin{aligned} \text{ἄρα } G &= E_0 + RT^2 \left( \frac{\partial \ln nf}{\partial T} \right)_V - RT \ln \left( \frac{f}{N} \right) - RT^2 \left( \frac{\partial \ln nf}{\partial T} \right)_V - RT + pV \\ &= E_0 - RT \ln \frac{f}{N} \end{aligned} \quad (3.63)$$

Διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τῆς σταθερᾶς ἰσορροπίας πρέπει νὰ ἀναφερώμεθα εἰς τὰς καταστάσεις ἀναφορᾶς.

Εἰς τὴν κατάστασιν ἀναφορᾶς θά ἔχωμεν ἀντιστοίχως

$$G^0 = E_0^0 - RT \ln \frac{f^0}{N} \quad (3.64)$$

και άρα διά τήν αντίδρασιν  $A \rightleftharpoons B$

$$\Delta G^0 = \Delta E_0^0 - RT \ln \frac{(f^0/N)_{\text{πρ}}}{(f^0/N)_{\text{αντ}}} \quad (3.65)$$

Δεδομένου ότι  $\Delta G^0 = -RT \ln K$  επέται

$$K = \frac{(f^0/N)_{\text{πρ}}}{(f^0/N)_{\text{αντ}}} e^{-\Delta E_0^0/RT} \quad (3.66)$$

Πρέπει νά σημειωθῆ ὅτι ἡ φύσις τῆς καταστάσεως ἀναφορᾶς δέν καθωρίσθη. Ἐάν ἐπιλεγῆ ὡς κατάστασις ἀναφορᾶς ἡ κατάστασις τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου ὑπό  $p=1$  ατμ., τότε  $K=K_p$ , καί ἡ συνάρτησις κατανομῆς τῆς μεταφορικῆς κινήσεως, ἡ-τις καί μόνον ἐπηρεάζεται, ἀναφέρεται εἰς πίεσιν 1 ατμ. Ἐάν θεωρήσωμεν ἓν mole ἰδανικοῦ ἀερίου εἰς τήν κατά-στασιν ἀναφορᾶς ( $p=1$  ατμ.), τότε

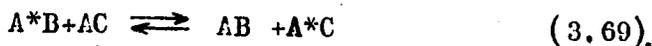
$$V = \frac{RT}{p} = RT \quad (3.67)$$

καί ἡ ἐξίσωσις (3.35) καθίσταται

$$\begin{aligned} f_t &= \frac{(2\pi m kT)^{3/2}}{h^3} V \\ &= \frac{(2\pi m kT)^{3/2}}{h^3} RT \end{aligned} \quad (3.68)$$

Αἱ ἕτεραι συναρτήσεις κατανομῆς δέν ἐπηρεάζονται ἐν τῆς ἐκλογῆς τῆς καταστάσεως ἀναφορᾶς.

Θεωρήσωμεν ἤδη τήν ἰσορροκίαν τῆς ἰσοτοκικῆς ἀνταλ-λαγῆς.



Ἡ σταθερά ἰσορροκίας  $K$ , κατά τήν σχέσιν (3.66) εἶναι

$$K = \frac{f_{(AB)} \cdot f_{(A^*C)}}{f_{(A^*B)} \cdot f_{(AC)}} e^{-\Delta E_0/RT} \quad (3.70)$$

ἔνθα ἐτέθη  $f=f^0$  καί  $\Delta E_0 = \Delta E_0^0$  χάριν ἀπλότητος. Ἡ  $\Delta E_0 = \eta$  δια-φορά ἐνεργείας μηδενός κατά mole.

Αί συναρτήσεις κατανομής αντικαθιστούν τās συγκεν-  
 τρώσεις ή ενεργότητας τής κλασσικής θερμοδυναμικής. Έκ  
 τής προηγούμενης σχέσεως (3.70) προκύπτει ότι είς τόν  
 ύπολογισμόν τής σταθεράς ίσορροπίας υπεισέρχεται ο λό-  
 γος τών συναρτήσεων κατανομής τών ίσοτοπικών μορίων  
 και ώς εκ τούτου είναι δυνατά άπλοποιήσεις είς τās συν-  
 αρτήσεις κατανομής. Βάσει τής εξίσωσως (3.30), έκαστη  
 συνάρτησις κατανομής είναι τό γινόμενον όλων τών παρα-  
 γόντων εκείνων οίτινες καθορίζουν τήν ενεργειακήν κατα-  
 στασιν τοϋ μορίου, ήτοι

$$\sum_i g_i e^{-E_i/kT} = f_t \cdot f_r \cdot f_v \cdot f_e \cdot f_s \quad (3.30)$$

Έπομένως διά τόν ύπολογισμόν τής σταθεράς ίσορροπίας  
 ίσοτοπικής άνταλλαγής, είναι άκαραίτητον νά χρησιμοποιο-  
 ήσωμεν τās τιμάς τών  $f$  τής εξίσωσως (3.70). Αί τιμαί  
 αύται δίδονται έκ φασματοσκοπικών μετρήσεων, τουλάχισ-  
 στον διά τά έλαφρά ίσοτοπικά μόρια. Συγκρίνοντας, διά  
 τήν απλότητα, δύο ίσοτοπικά μόρια, παρατηρούμεν ότι αί  
 σχέσεις πράγματι άπλοποιούνται σοβαρώς. Ούτω παριστά-  
 νοντες διά  $f'$  και  $f$  τās συναρτήσεις κατανομής τών δύο  
 τούτων ίσοτοπικών μορίων, έχομεν

$$\frac{f'}{f} = \frac{f_t \cdot f_r \cdot f_v \cdot f_e \cdot f_s}{f_t' \cdot f_r' \cdot f_v' \cdot f_e' \cdot f_s'} \quad (3.71)$$

Αί συναρτήσεις κατανομής  $f_e'$  και  $f_s'$  είναι πρακτικώς αί  
 αύται μέ τās  $f_e$  και  $f_s$  και έπομένως ή (3.71) γράφεται:

$$\frac{f'}{f} = \frac{f_t \cdot f_r \cdot f_v}{f_t' \cdot f_r' \cdot f_v'} \quad (3.72)$$

Αντικαθιστώντες είς τήν σχέσηιν ταύτην τās τιμάς τών έ-  
 ξίσωσως (3.35), (3.39) και (3.51) λαμβάνομεν

$$\frac{f}{f'} = \frac{\sigma'}{\sigma} \left( \frac{M}{M'} \right)^{3/2} \left( \frac{I}{I'} \right) \frac{e^{-v/2}}{1-e^{-v}} \frac{1-e^{-v'}}{e^{-v'/2}} \quad (3.73)$$

ένθα  $M', M =$  τὰ μοριακά βάρη και  $v' = \frac{hv'}{kT}$ ,  $v = \frac{hv}{kT}$ . Διά μη εὐθύγραμμα πολυατομικά μόρια, ἡ ἐξίσωσις (3.72), βάσει τῆς σχέσεως (3.40) δύναται νά γραφῆ

$$\frac{f}{f'} = \frac{\sigma'}{\sigma} \left( \frac{I I'}{M M'} \right)^{3/2} \left( \frac{A B C}{A' B' C'} \right)^{1/2} \Pi \left( \frac{e^{-v/2}}{1-e^{-v}} \cdot \frac{1-e^{-v'}}{e^{-v'/2}} \right) \quad (3.74)$$

ένθα  $A, B, C, A', B', C' = I_A, I_B, I_C, I'_A, I'_B, I'_C$  αἱ κύριαι ροπαὶ ἀδρανεΐας.

Ἡ συνάρτησις κατανομῆς τῆς ἐνεργείας δονήσεως ἐκφράζεται διά τοῦ γινομένου  $\Pi \left( \frac{1}{1-e^{-v}} \right)$  ὄλων τῶν κανονικῶν δονήσεων τοῦ μορίου  $(3n-6)$ . Ἐκ τῶν σχέσεων τούτων και τῆς (3.20), προκύπτει ὅτι διά τόν ὑπολογισμόν τῆς σταθερᾶς ἰσορροπίας ἰσοτοπικῆς ἀνταλλαγῆς διατομικῶν μορίων, ἀπαιτεῖται ἡ μέζα και αἱ συχνότητες τῶν ἀνταλλασσόμενων ἰσοτοπικῶν μορίων αἵτινες, ὡς ἀνεφέρθη παρέχονται ἐκ φασματοσκοπικῶν δεδομένων. Ἄλλ' εἰς τήν περίπτωσιν πολυατομικῶν μορίων, τοιοῦτος ὑπολογισμός εἶναι δύσκολος καθ' ὅσον ἀπαιτεῖται ἡ γνώσις τῆς δομῆς τοῦ μορίου. Δι δυσκολία αἴται, αἵτινες σχετίζονται μέ τήν ἔλλειψιν περριματικῶν τιμῶν τῶν ροπῶν ἀδρανεΐας τῶν ἰσοτοπικῶν μορίων, δύναται νά ἀρθῶν, ἐν μέρει, διά τῆς ἐφαρμογῆς τοῦ κανόνος Teller και Redlich, κατά τόν ὁποῖον

$$\left( \frac{M}{M'} \right)^{3/2} \left( \frac{A B C}{A' B' C'} \right)^{1/2} = \Pi \left( \frac{v}{v'} \right) \quad (3.75)$$

Βάσει τοῦ κανόνος τούτου, ἡ ἐξίσωσις (3.74) δύναται νά γραφῆ

$$\frac{f}{f'} = \frac{\sigma'}{\sigma} \Pi \left( \frac{v}{v'} \cdot \frac{e^{-v/2}}{1-e^{-v}} \cdot \frac{1-e^{-v'}}{e^{-v'/2}} \right) \quad (3.76)$$

Εν τῆς ἐξίσωσης ταύτης προκύπτει ὅτι ὁ λόγος τῶν συναρτήσεων κατανομῆς (καί ἄρα ἡ σταθερά ἰσορροπίας) ἐξαρτᾶται ἐκ τῶν ἀριθμῶν συμμετρίας καὶ τῶν  $\nu$ -συναρτήσεων, ἤτοι τῆς ἐνεργείας μηδενός  $(\nu = \frac{h\nu}{kT} = \frac{2E_0}{kT})$ . Διὰ μίαν περαιτέρω ἀπλοποίησιν τῆς σχέσεως (3.75) ἐκινουῦμεν ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι ἡ συχνότης  $\nu$  δονήσεως (ἐπομένως καὶ ἡ διαφορὰ ἐνεργείας  $\nu$ ) ἀξιάζεται μὲ ἐλάττωσιν τῆς μάζης (ἐξίσ. 3.13). Ἐπομένως δυνάμεθα νά γράψωμεν

$$\begin{aligned} \nu' &= \nu + \Delta\nu \\ \text{καὶ} \quad \nu' &= \nu + \Delta\nu \end{aligned} \quad (3.77)$$

ἐνθα  $\nu'$ ,  $\nu'$  ἀναφέρονται εἰς τὸ ἐλαφρότερον ἰσοτοπικόν μόριον καὶ  $\nu$ ,  $\nu$  εἰς τὸ βαρύτερον, εἶναι δέ πάντοτε

$$\Delta\nu > 0 \quad \text{καὶ} \quad \Delta\nu > 0$$

Δι' ὅλα τὰ μόρια, ἐκτός τοῦ ὑδρογόνου, αἱ σχετικαί μεταβολαί  $\frac{\Delta\nu}{\nu}$  καὶ  $\frac{\Delta\nu}{\nu}$  εἶναι λίαν μικραί, ἰσχύει δέ  $\Delta\nu \ll 1$ . (τὸ  $\Delta\nu$  εἶναι τῆς τάξεως 0,001-0,01).

Ἀντικαθιστώντες τὴν (3.77) εἰς τὴν ἐξίσωσιν (3.7ε) εὐρίσκομεν:

$$\frac{f}{f'} = \frac{\sigma'}{\sigma} \Pi \left( \frac{\nu}{\nu + \Delta\nu} e^{\frac{\Delta\nu}{2}} \frac{1 - e^{-(\nu + \Delta\nu)}}{1 - e^{-\nu}} \right) \quad (3.78)$$

$$\text{Ἄλλῃ} \quad \frac{\nu}{\nu + \Delta\nu} = \frac{1}{1 + \frac{\Delta\nu}{\nu}} \quad (3.79)$$

Ἡ ἐξίσωσις (3.79) παριστᾶ γεωμετρικὴν σειρὰν τῆς μορφῆς

$$\frac{1}{1 + \delta} = 1 - \delta + \delta^2 - \delta^3 \dots \quad (3.80)$$

$$\text{ἐνθα} \quad \delta = \frac{\Delta\nu}{\nu}$$

Δεδομένου ότι  $\delta \ll 1$ , δυνάμεθα νά παραλείψωμεν τούς ἐπομένους, τῶν δύο πρώτων, ὄρους καί οὕτως ἔχομεν:

$$\frac{1}{1 + \frac{\Delta v}{v}} = 1 - \frac{\Delta v}{v} \quad (3.81).$$

Ἡ συνάρτησις  $e^x$  δύναται νά γραφῆ ὡς σειρά

$$e^x = 1 + \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \dots \quad (3.82).$$

Ἐφ' ὅσον  $x = \frac{\Delta v}{2} \ll 1$ , ἡ  $e^{\frac{\Delta v}{2}}$  γράφεται:

$$e^{\frac{\Delta v}{2}} = 1 + \frac{\Delta v}{2} \quad (3.83).$$

Ὁμοίως ὁ λόγος  $\frac{1 - e^{-(v+\Delta v)}}{1 - e^{-v}}$  διά πολλαπλασιασμόν καί διαιρέσεως ἐπὶ  $e^v$  καθίσταται:

$$\frac{1 - e^{-(v+\Delta v)}}{1 - e^{-v}} = \frac{e^v - e^{-\Delta v}}{e^v - 1} \quad (3.84).$$

Δεδομένου ότι  $e^{-x} = 1 - \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} \dots$  (3.85)

ἔπεται ότι  $e^{-\Delta v} = 1 - \Delta v + \frac{(\Delta v)^2}{2!} - \dots$  (3.86)

Ἐπειδὴ ὁμως  $\Delta v \ll 1$ , ἔπεται:

$$e^{-\Delta v} = 1 - \Delta v \quad (3.87).$$

Ἄρα ἡ (3.84) γράφεται:

$$\frac{e^v - 1 + \Delta v}{e^v - 1} = 1 + \frac{\Delta v}{e^v - 1} \quad (3.88).$$

Διά πολλαπλασιασμόν τῶν (3.81) (3.83) καί (3.88) εὐρίσκομεν διά τόν παράγοντα τῆς ἐξισώσεως (3.78)

$$\Gamma = \Pi \left( \frac{v}{v+\Delta v} e^{\frac{\Delta v}{2}} \frac{1-e^{-(v+\Delta v)}}{1-e^{-v}} \right)$$

$$= \Pi \left( 1 - \frac{\Delta v}{v} \right) \left( 1 + \frac{\Delta v}{2} \right) \left( 1 + \frac{\Delta v}{e^v - 1} \right) \quad (3.89).$$

Επομένως:

$$\ln \Gamma = \sum \left[ \ln \left( 1 - \frac{\Delta v}{v} \right) + \ln \left( 1 + \frac{\Delta v}{2} \right) + \ln \left( 1 + \frac{\Delta v}{e^v - 1} \right) \right] \quad (3.90).$$

Εφ' όσον  $\Delta v = \mu$  μικρόν, η (3.90) γράφεται:

$$\ln \Gamma = \sum \left( -\frac{\Delta v}{v} + \frac{\Delta v}{2} + \frac{\Delta v}{e^v - 1} \right)$$

$$= \sum \left( \frac{1}{2} - \frac{1}{v} + \frac{1}{e^v - 1} \right) \Delta v$$

$$= \sum G(v) \Delta v \quad (3.91).$$

$$\text{Ένθα} \quad G(v) = \frac{1}{2} - \frac{1}{v} + \frac{1}{e^v - 1}$$

$$\text{Συνεπώς} \quad \Gamma = e^{\sum G(v) \Delta v} \approx 1 + \sum G(v) \Delta v \quad (3.92)$$

Βάσει τῶν ἄνωτέρω ἡ (3.76) γράφεται:

$$\frac{f}{f'} = \frac{\sigma'}{\sigma} e^{\sum G(v) \Delta v} \quad (3.93)$$

$$\text{ἢ} \quad \frac{f'}{f} = \frac{\sigma}{\sigma'} e^{-\sum G(v) \Delta v} \quad (3.94)$$

Αἱ τιμαὶ  $G(v)$  δίδονται εἰς πίνακας (Bigelisen and Mayer, 1947) καὶ κείνται μεταξύ 0 ( $v=0$ ) καὶ 0,5 ( $v=\infty$ ).

Δι' αὐξήσεως τῆς θερμοκρασίας,  $v \rightarrow 0$ , ἡ τιμὴ τοῦ ἐκθετικού παράγοντος εἰς τὴν σχέσηιν (3.94) τείνει πρὸς τὴν μονάδα. Ἄρα, εἰς ἐπαρκῶς ὑψηλὴν θερμοκρασίαν

$$\frac{f'}{f} = \frac{\sigma}{\sigma'} \quad (3.95).$$

Επομένως ἡ σταθερὰ ἰσορροπίας λαμβάνει ἕξιαν ὀριακὴν

τιμήν καθοριζομένην από τούς ἀριθμούς συμμετρίας καί ἀντιστοιχοῦσαν εἰς τήν στατιστικὴν κατανομήν τοῦ ἰσοτόπου μεταξύ τῶν μορίων τοῦ συστήματος. Ἐπομένως ἡ σταθερὰ ἰσορροπίας (3.70) κατόπιν τῶν ἀνωτέρω δύναται νά γραφῆ:

$$\begin{aligned} K_0 &= \frac{f_{AB}}{f_{(A^*B)}} : \frac{f_{(AC)}}{f_{(A^*C)}} e^{-\Delta E_0/RT} \\ &= \left(\frac{f'}{f}\right)_{AB} : \left(\frac{f'}{f}\right)_{AC} \\ &= \left(\frac{\sigma}{\sigma'}\right)_{AB} : \left(\frac{\sigma}{\sigma'}\right)_{AC} \end{aligned} \quad (3.96)$$

Διὰ τήν ὀριακὴν τιμήν  $K=K_0$ , ἡ ἀντίδρασις τῆς ἰσοτοπικῆς ἀνταλλαγῆς δέν ὀδηγεῖ εἰς διαχωρισμὸν τῶν ἰσοτόπων. Οἱ ἀριθμοὶ συμμετρίας καθορίζουν μόνον τήν διάφορον κατανομήν τοῦ ἰσοτόπου ἐπὶ μορίων διαφόρου συμμετρίας ὡς μέτρον διὰ τήν δυνατότητα διαχωρισμοῦ εἰς μίαν ἀντίδρασιν ἰσοτοπικῆς ἀνταλλαγῆς, δύναται νά χρησιμοποιηθῆ ὁ λόγος  $K/K_0$ . Παράδειγματα: α) Θεωρήσωμεν τήν ἰσορροπίαν ἐν ἀερίῳ φάσει,



Ἡ σταθερὰ ἰσορροπίας ταύτης, κατὰ τὰ προηγουμένως ἐκτέθέντα, εἶναι

$$\begin{aligned} K &= \frac{f_{(HD)}^2}{f_{(H_2)} \cdot f_{(D_2)}} e^{-\Delta E_0/kT} \\ &= \frac{f_{H_1}^2(HD)}{f_{H_1}(H_2) f_{H_1}(D_2)} \cdot \frac{f_{H_2}^2(HD)}{f_{H_2}(H_2) f_{H_2}(D_2)} \cdot \frac{f_{H_3}^2(HD)}{f_{H_3}(H_2) f_{H_3}(D_2)} \cdot \frac{f_{H_4}^2(HD)}{f_{H_4}(H_2) f_{H_4}(D_2)} \cdot \frac{f_{H_5}^2(HD)}{f_{H_5}(H_2) f_{H_5}(D_2)} e^{-\Delta E_0/kT} \end{aligned} \quad (3.97)$$

ἐνθα  $f_v = f_v^c = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}$  καί  $\Delta E_0 = 2E_{c(HD)} - E_{c(H_2)} - E_{c(D_2)}$  κατὰ μόριον.

Ἡ σχέσηις (3.35), ἀναφερομένη εἰς τήν ἐνέργειαν μεταφορᾶς, δίδει

$$\frac{f_{(HD)}^2}{f_{(H_2)} \cdot f_{(D_2)}} (t\tau) = \left( \frac{m_H + m_D}{2m_H^{1/2} m_D^{1/2}} \right)^3 \quad (3.98)$$

ένθα  $m_H$  και  $m_D$  = αι μάζαι του  $H_2$  και  $D_2$ . Η μάζα του

$$HD = \frac{m_H + m_D}{2}.$$

Η εξίσωσις (3.98) δίδει

$$\frac{f_{HD}^2}{f_{(H_2)} \cdot f_{(D_2)}} (rot) = \frac{I_{(HD)}^2}{I_{(H_2)} \cdot I_{(D_2)}} \cdot \frac{\sigma_{(H_2)} \cdot \sigma_{(D_2)}}{\sigma_{HD}^2} \quad (3.99)$$

Η μορφή της δονητικής συναρτήσεως κατανομής εξαρτάται εκ της θερμοκρασίας. Γενικώς εις τὰς συνήθεις θερμοκρασίας ισχύει  $h\nu \gg kT$  δε η (3.50) δίδει  $\frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}} = 1$ , εις δέ τὰς ύψηλὰς θερμοκρασίας  $kT \gg h\nu$  δε

$$\frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}} \approx \frac{1}{1 - \frac{h\nu}{kT}} = \frac{kT}{h\nu}$$

Επομένως έχομεν:

$$\frac{f_{(HD)}^2}{f_{(H_2)} \cdot f_{(D_2)}} (vibr.) = 1 \text{ διά } h\nu \gg kT \quad (3.100)$$

$$\text{και } \frac{f_{(HD)}^2}{f_{(H_2)} \cdot f_{(D_2)}} (vibr) = \frac{v_{(H_2)} \cdot v_{(D_2)}}{v_{(D_2)}^2} \text{ διά } kT \gg h\nu \quad (3.101)$$

$$\text{Επίσης } \frac{f_{e(HD)}^2}{f_{e(H_2)} \cdot f_{e(D_2)}} = 1 \text{ ως και } \frac{f_{s(HD)}^2}{f_{s(H_2)} \cdot f_{s(D_2)}} = \left( \frac{g_H g_D}{g_H^2 g_D^2} \right)^2 = 1 \quad (3.102)$$

καθ' όσον αι ηλεκτρονικαι καταστάσεις ως και του spin είναι και δια τα τρία είδη αι αυτά.

Η σχέσις επομένως (3.97), βάσει των εξισώσεων (3.98) (3.99) (3.100) (3.101) και (3.102), καθίσταται:

$$K = \left( \frac{m_H + m_D}{2m_H^{1/2} m_D^{1/2}} \right)^3 \frac{\sigma_{(H_2)} \cdot \sigma_{(D_2)}}{\sigma_{(HD)}^2} \cdot \frac{I_{(HD)}^2}{I_{(H_2)} \cdot I_{(D_2)}} \cdot e^{-\Delta E_0/kT} \quad (3.103)$$

$$\eta \quad K = \left( \frac{m_H + m_D}{2m_H^{1/2} m_D^{1/2}} \right)^3 \cdot \frac{\sigma_{(H_2)} \cdot \sigma_{(D_2)}}{\sigma_{(HD)}^2} \cdot \frac{I_{(HD)}^2}{I_{(H_2)} \cdot I_{(D_2)}} \cdot \frac{v_{(H_2)} \cdot v_{(D_2)}}{v_{(HD)}^2} e^{-\Delta E_0 / kT} \quad (3.104).$$

Οι άριθμοί συμμετρίας είναι 2 διά τό  $H_2$  και τό  $D_2$  και 1 διά τό HD.

Έάν τάς μεταξύ των άτόμων του μορίου δυνάμεις και άποστάσεις θεωρήσωμεν ανεξαρτήτους της μάζης, τότε βάσει των έξισώσεων (3.13) και (3.20) δυνάμεθα νά έκφράσωμεν τάς συχνότητας και τάς ροπάς άδραναείας συναρτησεί της μάζης: Ήτοι:

$$\frac{I_{(HD)}^2}{I_{(H_2)} \cdot I_{(D_2)}} = \frac{\mu_{(HD)}^2}{\mu_{(H_2)} \cdot \mu_{(D_2)}} = \left( \frac{2m_H^{1/2} \cdot m_D^{1/2}}{m_H + m_D} \right)^2 \quad (3.105)$$

$$\text{και} \quad \frac{v_{H_2} \cdot v_{D_2}}{v_{HD}^2} = \frac{\mu_{HD}}{\sqrt{\mu_{H_2}} \sqrt{\mu_{D_2}}} = \frac{2m_H^{1/2} m_D^{1/2}}{m_H + m_D} \quad (3.106)$$

Επομένως ή (3.103) βάσει της (3.105) και των άριθμών συμμετρίας τροποποιεΐται είς τήν σχέσηιν

$$K = 4 \left( \frac{m_H + m_D}{2m_H^{1/2} m_D^{1/2}} \right) e^{-\Delta E_0 / kT} \quad (3.107).$$

Όμοίως ή (3.104) καθίσταται, βάσει των (3.105) και (3.106)

$$K = 4 e^{-\Delta E_0 / kT} \quad (3.108).$$

$$\begin{aligned} \text{Άλλά} \quad \Delta E_0 &= 2E_{0(HD)} - E_{0(H_2)} - E_{0(D_2)} \\ &= \frac{1}{2} h(2v_{HD} - v_{H_2} - v_{D_2}) \end{aligned} \quad (3.109)$$

ήτις βάσει της σχέσεως (3.13) καθίσταται

$$\Delta E_0 = h\nu_{HD} \left[ 1 - \frac{\frac{1}{2} (m_H^{1/2} + m_D^{1/2})}{\left( \frac{1}{2} m_H + \frac{1}{2} m_D \right)^{1/2}} \right] \quad (3.110).$$

Έπομένως αί (3.107) καί (3.108) δύνανται νά γραφοῦν

$$K=4 \left( \frac{m_H+m_D}{2m_H^{1/2}m_D^{1/2}} \right) \exp \left\{ -\frac{h\nu_{HD}}{KT} \left[ 1 - \frac{\frac{1}{2} (m_H^{1/2} + m_D^{1/2})}{\left( \frac{1}{2} m_H + \frac{1}{2} m_D \right)^{1/2}} \right] \right\}$$

διὰ  $KT \ll h\nu$  (3.111)

$$\text{καί } K=4 \exp \left\{ -\frac{h\nu_{HD}}{KT} \left[ 1 - \frac{\frac{1}{2} (m_H^{1/2} + m_D^{1/2})}{\left( \frac{1}{2} m_H + \frac{1}{2} m_D \right)^{1/2}} \right] \right\}$$

διὰ  $KT \gg h\nu$  (3.112).

Θέτοντες εἰς τὰς (3.111) καί (3.112) τὰς τιμὰς

$\frac{m_H+m_D}{2m_H^{1/2}m_D^{1/2}}=1,06$  καί  $\nu_{HD}=3770 \text{ cm}^{-1}$  καταλήγομεν εἰς σχέσιν

$$K = 4 \cdot 1,06 \cdot e^{-70/T} \quad (3.113)$$

ἣτις συμφωνεῖ μέ τὰς πειραματικῶς εὑρισκομένας τιμὰς  $K$  λίαν ἱκανοποιητικῶς.

Ὁ πίναξ (3.4) δίδει μερικὰς τιμὰς τῆς σταθερᾶς ἰσορροπίας ταύτης.

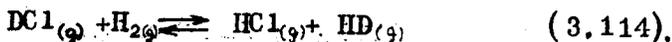
Ἐκ τοῦ πίνακος προκύπτει ὅτι εἰς  $195^\circ\text{K}$  ( $-73^\circ\text{C}$ ), ἤ-τοι εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας, δεόν νά ληφθῇ ὑπ' ὄψιν ὅτι ἡ περιστροφή δέν εἶναι πλέον κλασσική. Ἡ ἀπόκλισις εἶναι 3% περίπου. Ἀκριβῆς ὑπολογισμός δίδει διὰ τήν θερμοκρασίαν  $195^\circ\text{K}$ ,  $K = 2,37$ . Οὕτως ἡ διαφορᾶ ἐλαττοῦται εἰς τό 1,8%.

#### Π Ι Ν Α Κ Σ 3.4

Τιμαί σταθερᾶς ἰσορροπίας  $K = \frac{I_{HD}^2}{I_{H_2} I_{D_2}}$

Θερμοκρασία, $^\circ\text{K}$	195	273	298	333	543	670	741
$K$ , πειραματική	2,92	3,24	3,28	3,50	3,35	3,8	3,7
$K$ ὑπολογιζομένη ἐκ τῆς σχέσεως (3.113).	2,34	3,18	3,26	3,46	3,67	3,77	3,81

Παράδειγμα β. Ίσορροπία



Ἡ σταθερά ἰσορροπίας τῆς ἰσοτοπικῆς ταύτης ἀνταλλαγῆς εἶναι:

$$K = \frac{f_{\text{HCl}}}{f_{\text{DCl}}} \cdot \frac{f_{\text{HD}}}{f_{\text{H}_2}} e^{-\Delta E_0/kT} \quad (3.115).$$

Βάσει τῆς ἐξίσωσως (3.76), αὕτη γράφεται:

$$K = \frac{f_{\text{HCl}}}{f_{\text{DCl}}} \frac{f_{\text{HD}}}{f_{\text{H}_2}} e^{-\Delta E_0/kT} \\ = \frac{\sigma_{\text{DCl}} \cdot \sigma_{\text{H}_2}}{\sigma_{\text{HCl}} \cdot \sigma_{\text{HD}}} \frac{v_{\text{HCl}} \cdot v_{\text{HD}}}{v_{\text{DCl}} \cdot v_{\text{H}_2}} e^{-(v_{\text{HCl}} + v_{\text{HD}} - v_{\text{DCl}} - v_{\text{H}_2})/2} F(v) \quad (3.116)$$

ἔνθα

$$F(v) = \frac{(1 - e^{-v_{\text{H}_2}}) \cdot (1 - e^{-v_{\text{HCl}}})}{(1 - e^{-v_{\text{DCl}}}) \cdot (1 - e^{-v_{\text{HD}}})} \quad (3.117).$$

Ὁ πίναξ (3.5) περιέχει τὰς τιμὰς  $v$  καὶ  $\sigma$ . Ἀντι-καθιστῶντες τὰς τιμὰς ταύτας εἰς τὴν σχέσιν (3.116), εὐρίσκομεν:

$$K = \frac{1 \cdot 2}{1 \cdot 1} \cdot \frac{4298 \cdot 5489}{3082 \cdot 6349} e^{-(4298 + 5489 - 3082 - 6349)/2T} F(v) \\ = 2,417 e^{-179/T} F(v) \quad (3.118).$$

### Π Ι Ν Α Ξ 3.5

Μοριακαὶ σταθεραὶ.

	H <sub>2</sub>	HD	D <sub>2</sub>	HCl	DCl
M	2,016	3,023	4,029	35,99	37,00
μ	0,504	0,669	1,007	0,981	1,901
v <sub>0</sub>	4405,3	3817,1	3118,8	2989,0	2143,5
v <sub>T</sub>	6349	5489	4485	4298	3082
ε	2	1	2	1	1

Δυνάμεθα νά παραλείψωμεν τό  $F(v)$  καθ' ὅσον διαφέρει ὀλίγον τῆς μονάδος. Αἱ ὑπολογισθεῖσαι τιμαί τῆς σταθερᾶς ἰσορροπίας ταύτης καί αἱ εὐρεθεῖσαι φασματοσκοπικῶς συμπίπτουν ἱκανοποιητικῶτα.

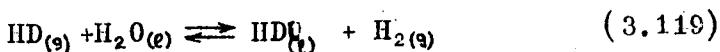
T	390	599	876	944
$K_{\text{ὑπολ.}}$	1,531	1,779	1,930	1,950
$K_{\text{μετρ.}}$	1,45	1,73	1,93	1,94

Παρατηροῦμεν ὅτι μέ ἀύξησιν τῆς θερμοκρασίας ἡ τιμή τῆς σταθερᾶς ἰσορροπίας τείνει πρὸς τὴν τιμὴν  $K \rightarrow K_0=2$ , ὡς καθορίζεται ἀπὸ τοὺς ἀριθμοὺς συμμετρίας.

Ὁ πίναξ (3.6) δίδει μερικὰς ὑπολογισθεῖσας καί εὐρεθεῖσας πειραματικῶς τιμὰς τῶν σταθερῶν ἰσορροπίας.

Ἡ σύμπτωσης μεταξύ τῶν δύο εἶναι ἱκανοποιητικὴ. Ἐκ τοῦ πίνακος τούτου προκύπτουν αἱ ἑξῆς γενικαί παρατηρήσεις:

- α) Ἡ ἰσοτοπικὴ ἐπίδρασις ἐπὶ τῆς σταθερᾶς ἰσορροπίας ἐλαττοῦται μέ ἀύξησιν τῆς μάζης. β) Ἐάν ἡ ἰσοτοπικὴ ἀνταλλαγὴ περιλαμβάνῃ δύο ἰσότοπα εἰς διάφορον κατάστασιν σθένους, τό βαρύτερον ἰσότοπον τείνει νά συγκεντρωθῇ εἰς τὴν ἔνωσιν μέ τό μεγαλύτερον σθένος π.χ.
- $$^{37}\text{ClO}_3^- + ^{35}\text{ClO}_4^- \rightleftharpoons ^{35}\text{ClO}_3^- + ^{37}\text{ClO}_4^- .$$
- γ) Ἐάν ἡ ἰσοτοπικὴ ἀνταλλαγὴ περιλαμβάνῃ κατανομήν μεταξύ ὑγρᾶς καί ἀερίου φάσεως, τότε τό βαρύτερον ἰσότοπον τείνει νά συγκεντρωθῇ, συνήθως, εἰς τὴν ὑγράν φάσιν. Π.χ. Εἰς τὴν ἰσοτοπικὴν ἀνταλλαγὴν

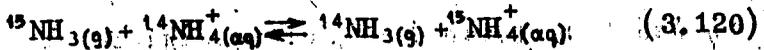


τό δευτέριον συγκεντρωθῆναι εἰς τό  $\text{H}_2\text{O}$ . Ὅμοίως εἰς τὴν ἰσοτοπικὴν ἀνταλλαγὴν

Π Ι Ν Α Κ Σ 3.6

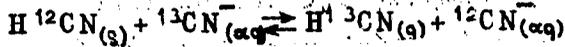
Σταθερά ισορροπίας ισοτοπικής ανταλλαγής.

Αντιδράσεις ισορροπίας ανταλλαγής		Θερμοκρασία 815 °C.	$K_{\text{ισορ.}}$	$K_{\text{ισορ.}}$
H <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>		25	3,33
H <sub>2</sub> O(g)	2 H <sub>2</sub> D		25	2,56
H <sub>2</sub> O(g)	2 HT		2,5 - 2,9	3,27
H <sub>2</sub> O(g)	2 HDO(g)		25	3,42
H <sub>2</sub> O(g)	2 HTO(g)		25	3,57
HT(g)	HDO(g) + H <sub>2</sub> (g)		25	6,19
H <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> (g) + H <sub>2</sub> (g)		25	1,53
PH <sub>2</sub> D(g)	HCl(g) + HD(g)	17	1,45	1,46
H <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> O(g) + HDO(g)	25	1,52	1,46
12CO <sub>2</sub>	DCl(g) + 12CO <sub>2</sub>	25	—	1,086
12CO <sub>2</sub> (aq)	12CO <sub>2</sub> (g) + 12CO <sub>2</sub> (g)	0	1,017	1,016
12CO <sub>2</sub> (aq)	12CO <sub>2</sub> (g) + 12CO <sub>2</sub> (g)	0	—	1,024
12CN <sub>2</sub> (g)	12CN <sub>2</sub> (g) + 12CN <sub>2</sub> (g)	18	1,026	1,030
15NH <sub>3</sub> (g)	14NH <sub>3</sub> (g) + 15NH <sub>3</sub> (g)	25	1,034	1,035
15NO <sub>2</sub>	14NO <sub>2</sub> + 15NO <sub>2</sub>	25	—	1,09
1C <sup>18</sup> O <sub>2</sub>	1C <sup>18</sup> O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> <sup>16</sup> O(g)	0	1,046	1,044
34SO <sub>2</sub> (g)	32SO <sub>2</sub> (g) + H <sup>34</sup> SO <sub>2</sub>	25	—	1,019
36SO <sub>2</sub> (g)	34SO <sub>2</sub> (g) + H <sup>36</sup> SO <sub>2</sub>	25	1,043	1,039
37ClO <sub>3</sub>	35ClO <sub>3</sub> + 37ClO <sub>3</sub>	25	—	1,035
35Cl <sup>37</sup> Cl(g)	35Cl <sup>35</sup> Cl(g) + 37ClO <sub>3</sub>	25	—	1,077
79Br <sup>81</sup> Br	79Br <sup>79</sup> Br + 81Br <sup>81</sup> Br	25	—	1,007
127I <sup>129</sup> I	127I <sup>127</sup> I + 129I <sup>129</sup> I	25	—	1,0028
127I <sup>131</sup> I	127I <sup>127</sup> I + 131I <sup>131</sup> I	25	—	1,005



τό βαρύτερον ισότοπον  $^{15}\text{N}$  συγκεντρώνεται εις την υγράν φάσιν.

'Αλλ' εις την ισοτοπικήν ανταλλαγήν



τό βαρύτερον ισότοπον συγκεντρώνεται εις την αέριον φάσιν. Διεπιστώθη επίσης ότι κατά την κρυστάλλωσιν ενυδρών αλάτων  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  κλπ. οί κρύσταλλοι περιέχουν ολιγώτερον  $^{18}\text{O}$  από τον διαλύτην.

### 3.8. 'Ισοτοπική επίδρασις επί της ταχύτητος των χημικών αντιδράσεων.

'Η ταχύτης με την οποίαν ὀδεύει μία χημική αντίδρασις πρὸς τὴν ἰσορροπίαν, δέν εἶναι ἀκριβῶς ἡ ἰδίᾳ διὰ τὰ ἰσοτοπικά μόρια. Τὰ ἰσοτοπικά μόρια ἐντιδρῶν, γενικῶς, με διάφορον ταχύτητα λόγω διαφορῶν εἰς τὴν ἐνέργειαν ἐνεργοποιήσεως. Πέραν τούτου, ἡ συχνότης συγκρούσεων εἶναι μικροτέρα διὰ τὰ βαρύτερα ἰσοτοπικά μόρια, δὲ περ ἐπηρεάζει τὴν σταθερὰν ταχύτητος. Ὅλα τὰ στοιχεῖα, ἐκτός τοῦ ὕδρογόνου, δεικνύουν μικρὰν κινητικὴν ἰσοτοπικήν ἐπίδρασιν καὶ ὡς ἐκ τούτου διὰ τὸν καθορισμὸν ταύτης πρέπει τὸ λάθος μετρήσεως εἰς τὴν σταθερὰν ταχύτητος νὰ εἶναι σοβαρῶς μικρότερον ἀπὸ τὴν ἐξεταζομένην ἰσοτοπικήν ἐπίδρασιν. Εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς ἰσορροπίας, βεβαίως, ἡ ταχύτης ἀντιδράσεως ὡς καὶ ὁ μηχανισμὸς ἀντιδράσεως οὐδεμίαν ἐπίδρασιν ἔχει. 'Η ταχύτης ἀνταλλαγῆς ἠλεκτρονίων  $\text{Fe(II)} \rightleftharpoons \text{Fe(III)}$  ἐλαττοῦται

κατά τόν παράγοντα 2, όταν ό διαλύτης  $H_2O$  αντικατασταθεί υπό  $D_2O$ . Τοῦτο ὑποδηλοῖ τήν επίδραση τήν ὁποίαν δύνανται νά ἔχουν τά μόρια τοῦ διαλύτου ἐπί τοῦ μηχανισμοῦ τῆς ἀντιδράσεως.

Ἡ θεωρία τῆς κινητικῆς ἰσοτοπικῆς ἐπιδράσεως βασίζεται ἐπί τῆς θεωρίας τῆς μεταβατικῆς καταστάσεως καί ὡς ἐκ τούτου καί πολύπλοκος εἶναι ἀλλά καί μὴ ἀπολύτως ἱκανοποιητική. Ἀλλά, ἐφ' ὅσον προσδιορίζεται ὁ λόγος τῶν σταθερῶν ταχύτητος τῶν ἰσοτοπικῶν μορίων καί ὄχι ἡ πραγματική τιμὴ αὐτῶν, παριστᾷ τήν καλλιτέραν ἴσως ἐφαρμογήν τῆς θεωρίας τῆς μεταβατικῆς καταστάσεως.

Ἡ σταθερὰ ταχύτητος μιᾶς χημικῆς ἀντιδράσεως δίδεται: ὑπό τῆς γενικῆς ἐξισώσεως

$$K = Ae^{-E/RT} = Z \cdot Pe^{-E/RT} \quad (3.120a)$$

ἐνθα  $E$  = ἐνέργεια ἐνεργοποίησης καί  $A$  = παράγων συχνότητος,  $Z$  = ἀριθμὸς συγκρούσεως κατὰ sec καί  $P$  = παράγων πιθανότητος ἢ στερητικὸς παράγων = κλάσμα τῶν ἐνεργῶν συγκρούσεων. Δι' ἀντικαταστάσεως μορίου τινος δι' ἑνὸς ἰσοτοπικοῦ μορίου μεταβάλλονται καί τά τρία μεγέθη, κατὰ διάφορον ὁμως τρόπον.

Τὸ γεγονός τοῦτο καθιστᾷ δύσκολον τήν μελέτην τῆς ἰσοτοπικῆς ἐπιδράσεως. Ὁ ἀριθμὸς τῶν συγκρούσεων, εἰς τήν μονάδα τῆς συγκεντρώσεως, δύο εἰδῶν μορίων  $A, B$ , παρέχεται ὑπό τῆς κινητικῆς θεωρίας τῶν ἀερίων διὰ τῆς σχέσεως:

$$Z = (\sigma_{AB})^2 \sqrt{\frac{8\pi RT}{\mu}} \quad (3.120\beta)$$

ἐνθα  $\mu = \frac{A \cdot B}{A+B}$  = ἀνηγμένη μάζα, καί  $\sigma_{AB} = (\sigma_A + \sigma_B)/2$ .

$\sigma_A, \sigma_B$  = αἱ μοριακαὶ διάμετροι τῶν  $A$  καί  $B$  μορίων.

Εάν τὸ μόριον A ἀντικαταστάθῃ ἀπὸ ἓν ἰσοτοπικὸν μόριον A\*, τότε ἡ σχέσηις (3.120) δύναται νὰ γραφῇ

$$Z^* = (\sigma_{AB}^*)^2 \sqrt{\frac{8\pi RT}{\mu^*}} \quad (3.121)$$

Υποθέτοντες τὴν αὐτὴν διάμετρον διὰ τὰ δύο μόρια A, A\* βάσει τῶν (3.121) καὶ (3.120) καταλήγομεν

$$\frac{Z^*}{Z} = \sqrt{\frac{\mu}{\mu^*}} \quad (3.122)$$

Ἐκ τῆς σχέσεως ταύτης προκύπτει ὅτι τὸ μόριον μὲ τὴν μεγαλύτεραν μάζαν υφίσταται μικρότερον ἀριθμὸν συγκρούσεων.

Εἰς τὴν περίπτωσιν καὶ ἣν ἔχομεν  $H_2$  καὶ  $D_2$  προκύπτει:

$$\frac{Z_{H_2}}{Z_{D_2}} = \sqrt{2} = 1,41 \quad (3.123)$$

Θεωροῦντες ὅτι  $P_{H_2} = P_{D_2}$  ἴτοι, ὅτι εἶναι ἀνεξάρτητα τῆς μάζης, ἡ ἐξίσωσις (3.120a) γράφεται

$$\begin{aligned} \frac{K_H}{K_D} &= 1,41 e^{-(E_H - E_D)/RT} \\ &= 1,41 e^{-\Delta E/RT} \end{aligned} \quad (3.124)$$

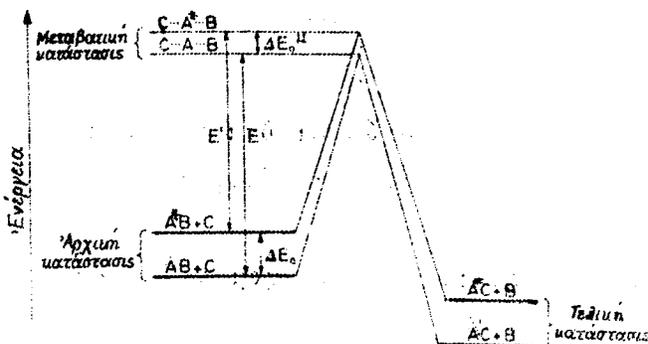
Εάν ἀμφότερα τὰ μόρια εἶναι μεγάλου βάρους, ὅτε ἡ ἀντικατάστασις ἐνὸς ἰσοτοπικοῦ μορίου δι' ἄλλου μικρὰν μόνον ἐπίδρασιν ἔχει ἐπὶ τῆς μάζης, θὰ ἔχωμεν  $Z^*/Z \approx 1$

Ἐν τῇ περιπτώσει ταύτῃ ἡ (3.124) δίδει:

$$\frac{K}{K^*} = e^{-(E - E^*)/RT} \quad (3.125)$$

Ἐκ τῶν δύο ἐξισώσεων (3.124) καὶ (3.125), παρατηροῦμεν ὅτι ἡ κινητικὴ ἰσοτοπικὴ ἐπίδρασις συνδέεται

κατά κύριον λόγον μέ διαφοράς εἰς τὴν ἐνέργειαν ἐνεργοποιήσεως. Ἡ ἐνέργεια ἐνεργοποιήσεως εἶναι ἴση πρὸς τὴν διαφοράν ἐνεργείας τῶν δύο ἐνεργειακῶν καταστάσεων, μεταβατικῆς καὶ τῆς ἀρχικῆς τοιαύτης. Τοῦτο παρίσταται εἰς τὸ σχῆμα (3.4).



Σχ. 3.4. Βασικὴ καὶ μεταβατικὴ κατάστασις διὰ τῆς ἀντιδράσεως  
 $AB + C \longrightarrow AC + B$   
 $A^*B + C \longrightarrow A^*C + B$

Δι' βασικὰ ἀρχικὰ καταστάσεις  $AB + C$  καὶ  $A^*B + C$  διαφέρουν μεταξύ των κατὰ  $\Delta E_0$ , ἥτοι, κατὰ τὴν διαφοράν τῆς ἐνεργείας μηδενός τῶν δύο μορίων  $AB$  καὶ  $A^*B$ . (Ἐνιασθὰ δέν λαμβάνεται ὑπ' ὄψιν ἡ ἀναρμονικότης τῶν δονήσεων). Διὰ τὴν περίπτωσιν π.χ.  $AB = D_2$  καὶ  $A^*B = H_2$ , ἡ  $\Delta E_0$  εὑρίσκεται, βάσει τῆς ἐξισώσεως (3.13).

$$\begin{aligned} \Delta E_0 &= \frac{1}{2} h\nu_0(1-\rho) \\ &= E_0(1-\rho) \\ &= 1,438 \bar{\nu}_0(1-\rho) \end{aligned}$$

$$= 1,438.4405,3 \left(1 - \frac{1}{1,41}\right)$$

$$= 1,85 \text{ Kcal/mole} \quad (3,126).$$

Εἰς τὰς σχέσεις ταύτας  $E_0 = \frac{1}{2} h\nu_0 = \frac{1}{2} h\bar{\nu}_0 c = 1,438\bar{\nu}_0$ , ἔνθα  $\bar{\nu}_0 = \text{εἰς cm}^{-1}$ .

Ἡ  $E_0$  μετετρέπη ἀπὸ erg εἰς cal/mole.

Παρατηροῦμεν ὅτι τὸ βαρύτερον μῦριον ἔχει μικροτέραν συχνότητα δονήσεως καὶ κατὰ συνέπειαν μικροτέραν ἐνεργεῖαν μηδενός. Τὸ μέγεθος  $\Delta E_0^{\#}$ , ἀντιστοιχοῦν εἰς τὰ ἐνεργὰ σύμπλοκα τῆς μεταβατικῆς καταστάσεως, θὰ ἠδύνατο νὰ προσδιορισθῇ ἐάν ἦτο γνωστὴ ἡ δομὴ αὐτοῦ. Τοῦτε δημιουργεῖ καὶ τὴν μεγαλυτέραν δυσκολίαν εἰς τὸν ὑπολογισμόν τῆς κινητικῆς ἰσοτοπικῆς ἐπιδράσεως. Δεδομένου ὅμως ὅτι, γενικῶς, οἱ δεσμοὶ εἰς τὸ ἐνεργὸν σύμπλοκον εἶναι πλέον χαλαροί, ἢτοι ἡ σταθερὰ δυνάμειος  $K$  τῆς ἐξίσωσως (3.13) εἶναι μικροτέρα, ἔπεται ὅτι καὶ ἡ συχνότης δονήσεως εἶναι μικροτέρα καὶ κατὰ συνέπειαν καὶ ἡ διαφορὰ τῆς ἐνεργείας μηδενός εἰς τὴν μεταβατικὴν κατάστασιν (A...B...C) καὶ (A\*...B...C)  $\Delta E_0^{\#}$  θὰ εἶναι μικροτέρα. Ἐπομένως

$$\Delta E_0 > \Delta E_0^{\#} \quad (3.127).$$

Ἡ διαφορὰ τῆς ἐνεργείας ἐνεργοποιήσεως προκύπτει ἐκ τῶν σχέσεων.

$$E + \Delta E_0^{\#} = E^* + \Delta E_0 \quad (3.128)$$

καὶ εἶναι

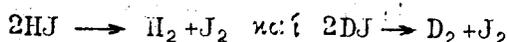
$$\Delta E = E - E^* = \Delta E_0 - \Delta E_0^{\#} \quad (3.129).$$

Ἐκ τῆς σχέσεως ταύτης προκύπτει ὅτι ἡ μεγίστη διαφορά εἰς τὴν ἐνέργειαν ἐνεργοποιήσεως ἐμφανίζεται ὅταν  $\Delta E_0^* = 0$ . Τοῦτο σημαίνει ὅτι τὰ ἰσοτοπικὰ ἄτομα εἰς τὸ ἐνεργὸν σύμπλοκον εἶναι λίαν χαλαρῶς συνδεδεμένα. Εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην ἔχομεν καὶ τὴν μεγίστην ἰσοτοπικὴν ἐπίδρασιν. Ἡ ἐνέργεια ἐνεργοποιήσεως εἶναι τότε ἡ διαφορά τῆς ἐνεργείας μηδενὸς εἰς τὴν ἀρχικὴν κατάστασιν, ἦτοι

$$- \Delta E = \Delta E_0 \quad (3.130)$$

Διὰ τὴν περίπτωσιν τοῦ  $H_2$  καὶ  $D_2$ , εἶναι κατὰ ταῦτα,  $\Delta E^* = 1,85$  Kcal/mole καὶ γενικῶς  $\Delta E > 0$ , δηλαδή ἡ ἐνέργεια ἐνεργοποιήσεως διὰ τὸ βαρύτερον ἰσοτόπον εἶναι μεγαλύτερα καὶ ἐπομένως τοῦτο ἀντιδρᾷ βραδύτερον τοῦ ἐλαφροῦ ἰσοτόπου.

Εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς διασπάσεως τοῦ  $HJ$ ,



εὑρέθη  $\Delta E_0 = 0,948$  Kcal/mole. Δεχόμενοι ὅτι  $\Delta E_0^* = 0$ , ἔχομεν  $\Delta E = \Delta E_0$  καὶ συνεπῶς βάσει τῆς ἐξισώσεως (3.120α) εὑρίσκομεν

$$\frac{K_H}{K_D} = 2 \quad \text{εἰς} \quad 700^\circ\text{C}$$

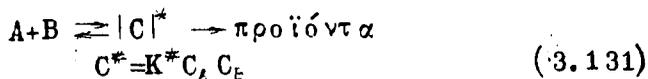
Ἡ πειραματικὴ τιμὴ εἶναι 1,5-2.

Θά πρέπη νὰ τονισθῇ ὅτι, γενικῶς, προκειμένου περὶ τῶν ἰσοτόπων τοῦ ὕδρογόνου, αἱ σχέσεις μεταξύ τῶν σταθερῶν ταχύτητος δέν εἶναι τόσον ἀπλαῖ, καθ' ὅσον πρέπει νὰ ληφθοῦν ὑπ' ὄψιν καὶ αἱ διαφοραὶ εἰς τὴν ἐνέργειαν περιστροφῆς τούτων.

### 3.9. Θεωρία κινητικής-ισοτοπικής-επιδράσεως.

Ἡ θεωρία τῆς ἰσοτοπικῆς ἐπιδράσεως ἐπὶ τῆς ταχύτητος ἀντιδράσεως ἐδόθη ἀρχικῶς ὑπὸ τοῦ Eyring καὶ ἐν συνεχείᾳ ὑπὸ τοῦ Bigeleisen.

Ἡ θεωρία αὕτη σχετίζει τὴν σταθερὰν ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως μὲ τὸν σχηματισμὸν τοῦ ἐνδιαμέσου συμπλόκου (ἢ ἐνεργοῦ συμπλόκου) εἰς τὴν μεταβατικὴν κατάστασιν, ὅπερ ὑποτίθεται ὅτι εὐρίσκεται ἐν θερμοδυναμικῇ ἰσορροπίᾳ μετὰ τῶν ἀντιδρώντων μορίων. Τὸ σύμπλοκον τοῦτο εἰς τὴν μεταβατικὴν κατάστασιν ἔχει τὴν μεγαλυτέραν ἐνέργειαν τὴν ὁποίαν δύναται νὰ λάβῃ κατὰ τὴν πορείαν τῆς ἀντιδράσεως τὸ ὑπ' ὄψιν ἀντιδρῶν σύστημα. Τὸ σύμπλοκον δύναται νὰ διασπασθῇ κατὰ δύο διευθύνσεις. Ἐφ' ὅσον δὲ εὐρίσκεται ἐν θερμοδυναμικῇ ἰσορροπίᾳ μετὰ τῶν ἀντιδρώντων μορίων, ἔπεται ὅτι ἡ συγκέντρωσις τοῦτου εἶναι δεδομένη. Ἡ ταχύτης ἀντιδράσεως εἶναι ἀνάλογος τῆς συγκεντρώσεως τοῦ συμπλόκου  $C^{\#}$  καὶ τῆς ταχύτητος διασπάσεως  $a'$  τοῦ. Ἡ συγκέντρωσις ἰσορροπίας  $C^{\#}$  τῆς ἀντιδράσεως



εἶναι ἐνθα  $K^{\#}$ =ἡ σταθερὰ ἰσορροπίας καὶ  $C_A, C_B$  αἱ συγκεντρώσεις τῶν ἀρχικῶν οὐσιῶν. Ἐπομένως ἡ ταχύτης ἀντιδράσεως  $K C_A C_B$  εἶναι:

$$K C_A C_B = \frac{1}{\tau} X \cdot K^{\#} C_A C_B \quad (3.132)$$

ἐνθα  $\tau$ =ἡ μέση διάρκεια ζωῆς τοῦ συμπλόκου καὶ ἄρα  $\frac{1}{\tau}$ = ἡ συχνότης μεθ' ἧς τὸ ἐνεργὸν σύμπλοκον διαπερᾶ τὸ φράγμα δυναμικοῦ.  $X$ =συντελεστής διαπερατότητος=τὸ ποσοστὸν τῶν ἐνεργῶν συμπλόκων τὰ ὁποῖα διαπερῶντα τὸ φράγμα, διασπῶνται εἰς τὰ τελικὰ προϊόντα ἄνευ ἐπιστροφῆς εἰς τὴν ἀρχικὴν κατάστασιν.

Διά τὸ σύμπλοκον τοῦτο δέν ὑπάρχει καμμία ἀπ' εὐθεί-  
ας μέθοδος προσδιορισμοῦ τῆς ἐνεργείας μηδενός, τῆς συ-  
χνότητος καί τῆς συναρτήσεως κατανομῆς τῆς ἐνεργείας πε-  
ριστροφῆς αὐτοῦ. Κατά συνέπειαν ὁ προσδιορισμός τῆς στα-  
θερᾶς ἰσορροπίας διὰ τῆς στατιστικῆς μεθόδου δέν εἶναι  
ἀπολύτως σαφής.

Κατά τὴν ἐξίσωσιν (3.132) αἱ σταθεραὶ ταχύτητος ἀντιδράσεως  
τῶν δύο ἰσοτοπικῶν μορίων A καί A\* μετὰ τοῦ B, πρὸς σχη-  
ματισμόν τῶν δύο συμπλόκων (AB)\* καί (A\*B)\*, θά εἶναι

$$K = K^* \cdot X \cdot \tau^{-1} \quad (3.133)$$

καί 
$$K' = K^* \cdot X' \cdot \tau'^{-1} \quad (3.134)$$

ἐνθα 
$$K^* = \frac{|AB|^*}{|A| \cdot |B|} = \frac{f^*}{f_A f_B} \quad (3.135)$$

καί 
$$K^{*'} = \frac{|A^*B|^*}{|A^*| \cdot |B|} = \frac{f^{*'}}{f_A' f_B} \quad (3.136)$$

$f^*, f^{*'}$  αἱ συναρτήσεις κατανομῆς,

Ἡ μέση διάρκεια ζωῆς τοῦ συμπλόκου εἶναι

$$\tau = \frac{\delta}{\bar{v}} \quad (3.137)$$

ἐνθα  $\delta$  = ἡ ἀπόστασις ἣτοι τὸ εἶδος εἰς τὸ ἀνώτερον μέρος  
τοῦ φράγματος δυναμικοῦ, σχῆμα (3.5) καί  $\bar{v}$  = ἡ μέση τα-  
χύτης τοῦ ἐνεργοῦ συμπλόκου πρὸς τὴν διεύθυνσιν τῆς ἀν-

τιδράσεως 
$$\bar{v} = \frac{\int_0^\infty v e^{-\frac{\mu v^2}{2kT}} dv}{\int_0^\infty e^{-\frac{\mu v^2}{2kT}} dv} = \left( \frac{kT}{2\pi\mu} \right)^{1/2} \quad (3.138)$$

ἐνθα  $\mu$  = ἡ ἀνηγμένη μάζα τοῦ συμπλόκου ἴση πρὸς τὴν ἐ-  
νέργον μάζαν αὐτοῦ.

Δηλαδή τὸ ἐνεργὸν σύμπλοκον δύναται νὰ θεωρηθῆ ὡς διάφο-  
ρον τῶν κανονικῶν μορίων κατὰ τὸ γεγονός ὅτι εἰς ἓκ τῶν  
βαθμῶν ἐλευθερίας δονήσεως ἀντεκατεστάθη ὑπὸ τῆς μετα-  
φορικῆς κινήσεως κατὰ τὴν διεύθυνσιν τῶν συντεταγμένων τῆς

άντιδράσεως. Έπομένως βάσει των εξισώσεων (3.135) (3.136) και (3.138) οι σχέσεις (3.133) και (3.134) καθίστανται

$$k = x \cdot \frac{f^{\#}}{f_A \cdot f_B} \left( \frac{KT}{2\pi\mu} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta} \quad (3.139)$$

και

$$k' = x' \cdot \frac{f^{\#'}}{f_A' \cdot f_B'} \left( \frac{KT}{2\pi\mu'} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta'} \quad (3.140)$$

Διά διαιρέσεως των (3.140) και (3.139) προκύπτει

$$\frac{k'}{k} = \frac{x'}{x} \cdot \frac{f^{\#'}}{f^{\#}} \cdot \frac{f_A}{f_A'} \left( \frac{\mu}{\mu'} \right)^{1/2} \frac{\delta}{\delta'} \quad (3.141)$$

Διά τα ίσοτοπικά μόρια κεκ' και δεδ'. Κατά ταυτα η προηγούμενη σχέση απλοποιείται εις την σχέσιν

$$\frac{k'}{k} = \frac{f^{\#'}}{f^{\#}} \cdot \frac{f}{f'} \left( \frac{\mu}{\mu'} \right)^{1/2} \quad (3.142)$$

ένθα  $f = f_A$  και  $f' = f_A'$

Εις την εξίσωσιν ταύτην ο πρώτος και ο δεύτερος παράγων περισσότερο τας γνωστας, εκ του προηγούμενου κεφαλαίου, συναρτήσεις κατανομης.

Χρησιμοποιουντες την εξίσωσιν (3.76), η (3.142) δύναται να γραφη

$$\frac{k'}{k} = \frac{\sigma'}{\sigma} \cdot \frac{\sigma^{\#'}}{\sigma^{\#}} \left( \frac{\mu}{\mu'} \right)^{1/2} \Pi \left( \frac{v}{v'} \cdot \frac{e^{-v/2}}{1-e^{-v}} \cdot \frac{1-e^{-v'}}{e^{-v'/2}} \right) \Pi \left( \frac{v^{\#'}}{v^{\#}} \cdot \frac{e^{-v^{\#}/2}}{1-e^{-v^{\#}}} \cdot \frac{1-e^{-v^{\#}}}{e^{-v^{\#}/2}} \right) \quad (3.143)$$

Βάσει της εξισώσεως (3.91) η άνωτέρω σχέση λαμβάνει την τελικήν μορφήν

$$\frac{k'}{k} = \frac{\sigma'}{\sigma} \cdot \frac{\sigma^{\#'}}{\sigma^{\#}} \left( \frac{\mu}{\mu'} \right)^{1/2} \left( 1 + \sum G(v) \Delta v - \sum G(v^{\#}) \Delta v^{\#} \right) \quad (3.144)$$

Ο υπολογισμός της ίσοτοπικής επίδράσεως επί της ταχύτητος αντίδράσεως βάσει της προηγούμενης σχέσεως είναι δύσκολος. Περιοριζόμενοι εις την απλήν περίπτω-

σιν, ήτις συναντάται πλειστάκις, καθ'ήν όλοι οί άρχικοί δεσμοί δέν μετεβλήθησαν μέ μόνην έξαίρεσιν ότι είς τό ένεργόν σύμπλοκον διεσπάσθησαν οί δεσμοί εκείνοι είς τούς όποιους λαμβάνει χώραν ή αντίδρασις, τότε ή αντίκατάστασις διά τού ίσοτοπικού μορίου ούδεμίαν επίδρασιν έχει καί συνεπώς  $r^* = r^{**}$ . Έπομένως ή έξίσωσις (3.144) άπλοποιείται είς τήν

$$\frac{k'}{k} = \frac{\sigma'}{\sigma} \left( \frac{\mu}{\mu'} \right)^{1/2} \left( 1 + \sum G(\nu) \Delta\nu \right) \quad (3.145).$$

Είς τήν περίπτωσιν ταύτην  $k'/k > 1$ , ήτοι ή αντίδρασις μέ τό ελαφρότερον ίσότοπον όδεύει ταχύτερον τής αντιδράσεως μέ τό βαρύτερον ίσότοπον. Η προϋπόθεσις τής διασπάσεως των δεσμών τής αντίδράσεως είς τό ένεργόν σύμπλοκον έχει τήν αύτήν έννοιαν μέ τό ότι ή  $\Delta E_0^* = 0$ .

Έάν  $\Delta E_0 < \Delta E_0^*$ , τότε τό ελαφρότερον ίσότοπον αντιδρά βραδύτερον άπό τό βαρύ ίσότοπον. Ούτω είς τήν περίπτωσιν καθ'ήν λαμβάνουν μέρος είς τήν αντίδρασιν έλεύθερα ίσότοπα άτομα  $E_0 \approx E_0^*$ , ήτοι  $\sum G(\nu) \Delta\nu = 0$  καί είναι δυνατόν  $k'/k < 1$ .

Ο πίναξ (3.7) παρέχει τήν μεγίστην κινητική ίσοτοπικήν επίδρασιν διά διάφορα ίσοτοπικά μόρια.

### Π Ι Ν Α Ξ 3.7

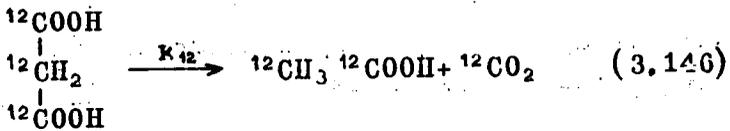
Μεγίστη κινητική ίσοτοπική επίδρασις,  
είς 25°C.

Ίσότοπα	$k_1/k_2$
H/D	13
H/T	60
$^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$	1,3
$^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$	1,25
$^{12}\text{C}/^{14}\text{C}$	1,50
$^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$	1,14
$^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$	1,19
$^{22}\text{Na}/^{23}\text{Na}$	1,03
$^{31}\text{P}/^{32}\text{P}$	1,02
$^{32}\text{S}/^{35}\text{S}$	1,05
$^{40}\text{Ca}/^{45}\text{Ca}$	1,08
$^{127}\text{J}/^{131}\text{J}$	1,02

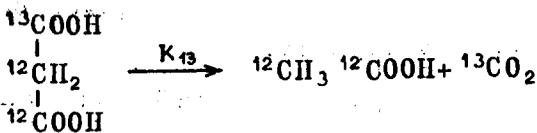
Εἰς τόν πίνακα τοῦτον παρατηροῦμεν ὅτι ἡ κινητική ἰσοτοπική ἐπίδρασις ἐλαττοῦται μέ ἀΰξησιν τῆς μάζης. Κατ' ἀναλογία ν πρὸς τὴν θερμοδυναμικὴν ἰσοτοπικὴν ἐπίδρασιν, ἡ κινητικὴ ἰσοτοπικὴ ἐπίδρασις ἐλαττοῦται μέ ἀΰξησιν τῆς θερμοκρασίας, καθ' ὅσον ὁ παράγων τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας τείνει πρὸς τὴν μονάδα.

### 3.10. Διαμοριακὴ καὶ ἔνδομοριακὴ ἰσοτοπικὴ ἐπίδρασις

Ἡ κινητικὴ ἰσοτοπικὴ ἐπίδρασις διακρίνεται εἰς διαμοριακὴν ἰσοτοπικὴν ἐπίδρασιν καὶ εἰς ἔνδομοριακὴν ἰσοτοπικὴν ἐπίδρασιν. Εἰς τὴν πρώτην περίπτωσιν συγκρίνεται ἡ κινητικὴ ἰσοτοπικὴ ἐπίδρασις εἰς δύο διαφορετικὰ μόρια. Ἐπὶ παραδείγματι εἰς τὴν ἀποκαρβοξυλίωσιν τοῦ μηλονικοῦ ὀξέος ἔχομεν

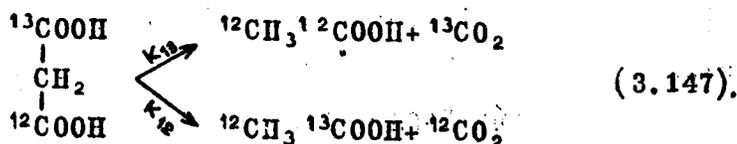


καὶ



Ἐπομένως ἡ διαμοριακὴ ἰσοτοπικὴ ἐπίδρασις παρέχεται ἐν τοῦ λόγου  $K_{12}/K_{13}$  δι' ἀμφοτέρας τὰς ἀντιδράσεις. Ἀὕτη εἶναι ἡ γενικὴ περίπτωσις ἣτις ἐξητάσθη ἐν τοῖς προηγουμένοις.

Εἰς τὴν ἔνδομοριακὴν ἰσοτοπικὴν ἐπίδρασιν τὰ δύο συγκρινόμενα ἰσότοπα εὗρισκονται ἐντὸς τοῦ αὐτοῦ μορίου καὶ ἡ ἰσοτοπικὴ ἐπίδρασις δίδεται ὑπὸ τῆς σχέσεως  $K_{12}/K_3$  διὰ τὸ αὐτὸ μόριον. Π.χ.



Ἡ ἐνδομοριακὴ ἰσοτοπικὴ ἐπίδρασις συνοδεύει ὅλας τὰς διαμοριακὰς ἀντιδράσεις. Διὰ τὴν προηγουμένην ἀντίδρασιν ἡ ἐνδομοριακὴ ἰσοτοπικὴ ἐπίδρασις  $k_{12}/k_{13}$  εὐρέθῃ 1,028. Ἡ ἐνδομοριακὴ ἰσοτοπικὴ ἐπίδρασις, δι' ἐλαφρὰ άτομα, ὑπολογίζεται ἀπλούστερον καθ' ὅσον δύνανται νὰ παραμεληθοῦν αἱ ἐνέργειαι τοῦ μηδενός, ὅτε ἡ σχέσηις (3.145) καθίσταται:

$$\frac{k'}{k} = \frac{k_{12}}{k_{13}} = S \left( \frac{\mu}{\mu'} \right)^{1/2} \quad (3.148)$$

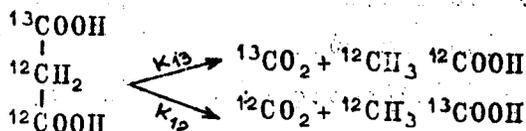
Ἐνθα  $S = \delta$  ὁλικὸς παράγων συμμετρίας.

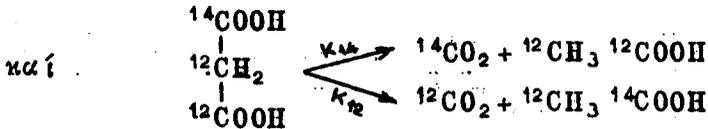
Ἐν τῇ περιπτώσει ταύτῃ ἡ ἰσοτοπικὴ ἐπίδρασις εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς θερμοκρασίας καὶ ὑπολογίζεται εὐκόλως. Ὡς ἐκ τούτου τὰ πειραματικὰ ἀποτελέσματα συμπίπτουν καλλίτερον μὲ τὴν ὑπολογιζομένην ἐνδομοριακὴν ἰσοτοπικὴν ἐπίδρασιν. Ἡ ἀνωτέρω σχέσηις δὲν ἰσχύει διὰ τὴν διαμοριακὴν ἀντίδρασιν.

Κατὰ τὴν διάσπασιν τῶν δεσμῶν C-C, C-O, O-N ὁ λόγος

$$\frac{(k_{12}/k_{14}) - 1}{(k_{12}/k_{13}) - 1} = \alpha \quad (3.149)$$

πρέπει νὰ ἰσοῦται μὲ 2. Δηλαδή ἡ ἰσοτοπικὴ ἐπίδρασις τοῦ  ${}^{14}\text{C}$  θὰ εἶναι διπλασίαι τῆς τοῦ  ${}^{13}\text{C}$  ὅταν συγκρίνωται ἀμφότεραι πρὸς τὸν  ${}^{12}\text{C}$ . Π.χ. διὰ τὰς ἀντιδράσεις





εὐρέθη ὅτι  $k_{12}/k_{13} = 1,028$  καί  $k_{12}/k_{14} = 1,054$ .

Θέτοντες τὰς τιμὰς ταύτας εἰς τὴν σχέσιν (3.149) εὐρίσκομεν  $\alpha \approx 2$ . Ἡ θεωρία προβλέπει  $k_{12}/k_{13} = 1,020$  καί  $k_{12}/k_{14} = 1,038$ . Αἱ ὑπάρχουσαι διαφοραὶ μεταξύ τῶν πειραματικῶν, γενικῶς, τιμῶν καὶ τῶν θεωρητικῶν τοιοῦτων πιθανόν νὰ ὀφείλωνται εἰς πειραματικὰ λάθη ἢ εἰς λάθη κατὰ τὴν θεωρητικὴν ἐπεξεργασίαν. Ἡ σταθερότης τῶν δεσμῶν C-C ἀκολουθεῖ τὴν σειράν  ${}^{14}\text{C}-{}^{12}\text{C} > {}^{13}\text{C}-{}^{12}\text{C} > {}^{12}\text{C}-{}^{12}\text{C}$ .

Ἐκ τῶν μετρήσεων τῆς ἰσοτοπικῆς ἐπιδράσεως εἶναι δυνατόν πολλάκις νὰ ἔχωμεν πληροφορίας ἐπὶ τοῦ μηχανισμοῦ τῆς ἀντιδράσεως.

Εἰς τὰς περιπτώσεις καθ' αἴς, τὸ ἰσότοπον νουκλίδιον δέν λαμβάνει μέρος εἰς τὴν ἀντίδρασιν, ἢ ἰσοτοπικὴ ἐπίδρασις εἶναι ἢ μηδέν ἢ μικρά. Εἰς τὴν τελευταίαν περίπτωσιν ὁμιλεῖ τις περὶ "δευτερευούσης" ἰσοτοπικῆς ἐπιδράσεως. Π.χ. παρατηρήθη διαφορά εἰς τὴν ταχύτητα τῶν ἀντιδράσεων ἰσοτοπικῆς ἀνταλλαγῆς, εἰς τὰς ἀντιδράσεις



ἢ "δευτερεύουσα" ἰσοτοπικὴ ἐπίδρασις γενικῶς εἶναι μικρά.

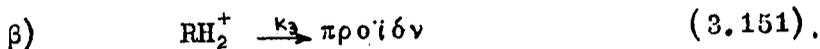
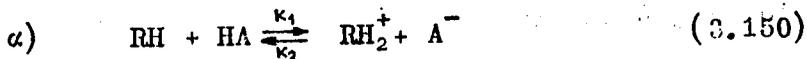
Ὁ πίναξ (3.8) δίδει μερικὰς τιμὰς κίνητικῆς ἰσοτοπικῆς ἐπιδράσεως.

## Π Ι Η Λ Ε 3.8

Κινητική ισοτοπική επίδρασις διαφόρων αντιδράσεων

'Αντίδρασις	Θερμοκρασία εις °C	Σχέσις σταθερών ταχύτητος	
		Μετρηθείσα	'Υπολογισθ
'Αποκαρβοξυλίωσις δξαιικού δξέος $\text{CH}_3^{14}\text{COOH} \rightarrow ^{14}\text{CO}_2 + \text{CH}_4$	-	$k_{1,2}/k_{1,4} = 1,06$	-
'Αποκαρβοξυλίωσις του 1,3,5-τριμέθυλο- βενζοϊκού δξέος $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2^{13}\text{COOH} \rightarrow ^{13}\text{CO}_2 + (\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3$ $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2^{14}\text{COOH} \rightarrow ^{14}\text{CO}_2 + (\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3$	60 60	$k_{1,2}/k_{1,3} = 1,037$ $k_{1,2}/k_{1,4} = 1,101$	1,041 1,078
'Αποκαρβοξυλίωσις του δξαιλικού δξέος $\text{COOH}^{14}\text{COOH} \rightarrow ^{14}\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	100	$k_{1,2}/k_{1,4} = 1,033$	-
'Υδρόλυσις του βενζοϊκού αιθυλεστέρος $\text{C}_6\text{H}_5^{14}\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{OH}^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5^{14}\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$	20	$k_{1,2}/k_{1,4} = 1,16$	1,15
'Υδρόλυσις ουρίας $\text{NH}_2^{13}\text{CONH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_3 + ^{13}\text{CO}_2$ $\text{NH}_2^{14}\text{CONH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_3 + ^{14}\text{CO}_2$	100 100	$k_{1,2}/k_{1,3} = 1,055$ $k_{1,2}/k_{1,4} = 1,10$	1,043 1,08
'Αντίδρασις Cannizzaro $2\text{H}^{14}\text{CHO} + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}^{14}\text{COO}^- + ^{14}\text{CH}_3\text{OH}$	60	$k_{1,2}/k_{1,4} = 1,00$	1,03
Διάσπασις άνθρακονικελίου $\text{Ni}(^{14}\text{C})_4 \rightarrow \text{Ni} + 4^{14}\text{CO}$	30	$k_{1,2}/k_{1,4} = 1,022$	1,020
Διάσπασις νιτρικού άμμωνίου $\text{NH}_4\text{N}^{18}\text{O}_3 \rightarrow \text{N}_2^{18}\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$	220	$k_{15}/k_{18} = 1,023$	1,026

Υπάρχει εἰς ἀριθμὸς πρωτολυτικῶν ἀντιδράσεων, αἵτινες λαμβάνουν χώραν διὰ μεταφοράς  $H^+$  ἢ  $D^+$  ἀπὸ ἕν μόριον εἰς ἕτερον, εἰς τὰς ὁποίας δευτεριωμένα μόρια ἀντιδρῶν ταχύτερον τῶν συνήθων, δηλαδή  $K_H/K_D < 1$ . Ἡ φαινομενικὴ αὕτη ἀντίθεσις ὡς πρὸς τὴν ἀναμενομένην τιμὴν  $K_H/K_D > 1$ , ἐξηγεῖται ἐκ τοῦ μηχανισμοῦ τῆς ἀντιδράσεως ἣτις λαμβάνει χώραν εἰς δύο στάδια.



Εἰς τὸ πρῶτον στάδιον α) μεταφέρεται ἕν πρωτόνιον ἀπὸ τὸν καταλύτην  $HA$  εἰς τὸ ἀντιδρῶν μόριον καὶ σχηματίζεται τὸ ἐνδιάμεσον ἰόν  $RH_2^+$ . Εἰς τὸ δεύτερον στάδιον β) τὸ ἀσταθές  $RH_2^+$  μεταπίπτει εἰς τὸ προϊόν ταχέως, ἐνῶ τὸ πρωτόνιον παραλαμβάνεται ὑπὸ τοῦ  $A^-$  καὶ ἐπανασχηματίζει τὸν καταλύτην  $HA$ . Ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως καθορίζεται ἀπὸ τὴν σχέσιν τῶν  $k_2$  καὶ  $k_3$ . Ἐάν  $k_3 > k_2$ , τότε τὰ σχηματιζόμενα ἰόντα  $RH_2^+$  μεταπίπτουν ταχέως εἰς τὸ τελικὸν προϊόν καὶ ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως,  $v$ , καθορίζεται ἐκ τῆς ταχύτητος σχηματισμοῦ τῶν ἰόντων  $RH_2^+$  ἥτοι ἐκ τοῦ σταδίου α). Εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην ἔχομεν:

$$v = k(HA) \cdot (RH) = k'(RH) \quad (3.152)$$

ἐνθα  $k' = k(HA)$ . Ἡ συγκέντρωσις τοῦ  $HA$  εἶναι σταθερὰ καθ' ὅσον ὁ καταλύτης διαρκῶς ἀναγεννᾶται εἰς τὸ στάδιον β). Εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην  $K_H/K_D > 1$ , ἥτοι ἡ δευτεριωμένη ἔνωσις ἀντιδρᾶ βραδύτερον τῆς ὑδρογονοῦχου ἐνώσεως.

Ἐάν  $k_3 < k_2$ , τότε μεγάλον μέρος τῶν ἰόντων  $RH_2^+$  ἐπανασχηματίζει τὴν ἀρχικὴν ἔνωσιν, χωρὶς νὰ μετατραπῇ εἰς τὸ προϊόν βάσει τοῦ σταδίου β). Εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην ἀποκαθίσταται θερμοδυναμικὴ ἰσορροπία κατὰ τὴν ἄν-

τίδρασιν α) ή θέσις της οποίας δέν έπηρεάζεται σοβαρώς υπό του σταδίου β). Η ταχύτης της ολικής αντίδρασεως καθορίζεται υπό του σταδίου β) όπερ είναι τό βραδύτερον, ήτοι

$$v = k_3(RH_2^+) \quad (3.153)$$

Έκ της ίσορροπίας έχομεν

$$k = \frac{|RH_2^+| \cdot |A^-|}{|RH| \cdot |HA|} \quad (3.154)$$

Όμοίως ό καταλύτης ΗΑ ώς άσθενές όξύ δίδει

$$k_{HA} = \frac{|H_3O^+| \cdot |A^-|}{|HA|} \quad (3.155)$$

Έκ τών (3.154) καί (3.155) προκύπτει

$$|RH_2^+| = \frac{k |H_3O^+| \cdot |RH|}{k_{HA}} \quad (3.156)$$

Αντικαθιστώντες τήν τιμήν ταύτην είς τήν (3.153) εδρίσκομεν:

$$v = k_3 \frac{k}{k_{HA}} |H_3O^+| \cdot |RH| = k'' |RH| \quad (3.157)$$

ένθα  $k'' = k_3 \frac{k}{k_{HA}} |H_3O^+|$  ανάλογος της συγκέντρώσεως των ιόντων ύδρογόνου. Κατά τήν αντικατάστασιν του  $H_2O$  υπό  $D_2O$ , έλαττοῦται ή  $k_3$  αλλά ό λόγος  $k/k_{HA}$  αύξάνει γενικώς διότι τό  $D_2O$  είναι άσθενεστερά βάση του  $H_2O$  (πίναξ 3.1). Η αύξησις αϋτη ύπερβαίνει τήν έλάττωσιν του  $k_3$  καθ' όσον ή σταθερά διαστάσεως του  $H_2O$  είναι 5 φορές μεγαλυτέρα της του  $D_2O$ , ένω ή  $k_3$  έλαττοῦται κατά 1,5-3. Η σχέση  $k/k_{HA}$  είναι ή σταθερά ίσορροπίας της αντίδρασεως  $RH + H_3O^+ \rightleftharpoons RH_2^+ + H_2O$ . Έκ τούτων καταφαίνεται ότι ή δευτεριωμένη ένωσις, είς τήν περίπτωσιν ταύτην, αντίδρα ταχύτερον από τήν ύδρογονουχον ένωσιν, δηλαδή  $k_H/k_D < 1$ . Τούτο βεβαίως δέν άποτελεϊ τόν γενικόν κανόνα, καθ' όσον ύπάρχουν έξαιρέσεις προερχόμεναι από τόν μηχανι-

σμόν της αντίδρασεως, ως π.χ. ή ύπαρξις δύο ένδιαμέσων σταδίων, ή έν τοσ γεγονόςτος ότι αι τιμαί  $k_2$  καί  $k_3$  είναι της αύτης τάξεως μεγέθους. Πάντως ή ταχύτης των πρωτολυτικων αντίδρασεων έξαρτάται έν τοσ διαλύτου. Δυνάμεθα νά έχωμεν, κατά τά άνωτέρω έν, κριτήριον τοσ μηχανισμού των πρωτολυτικων αντίδρασεων. Όταν  $k_H/k_D > 1$ , ή αντίδρασις δέν καταλύεται ύπό των όξεων, έν τη στενή έννοία της λέξεως, αλλά ύπό των όξεων γενικώς, δηλαδή διά των ούσιων εκείνων αιτινες είναι εις θέσιν νά δώσουν έν πρωτόνιον εις τό μόριον RH. Τοστω φαίνεται καί έν τοσ ότι ή σταθερά  $k'$  είναι άνάλογος της συγκεντρώσεως τοσ καταλύτου HA. Εάν αντίθετως  $k_H/k_D < 1$ , ή αντίδρασις καταλύεται ύπό όξεων ή βάσεων ύπό τήν παλαιάν έννοιαν, ήτοι μόνον ύπό  $H^+$ , (ή  $OH^-$ , (ειδική κατάλυσις). Τοστω κατάφαίνεται καί έν τοσ γεγονόςτος ότι ή σταθερά ταχύτητος  $k''$  είναι άνάλογος της συγκεντρώσεως των  $H_3O^+$  καί όχι της συγκεντρώσεως HA.

Πάντα τ' άνωτέρω ισχύουν καί διά τήν κατάλυσιν ύπό βάσεων.

### 3.11. Προσδιορισμός της κινητικης ίσοτοπικης επίδρασεως έν πειραματικων δεδομένων.

Διά τόν πειραματικόν προσδιορισμόν της κινητικης ίσοτοπικης επίδρασεως μετρεΐται ή μεταβολή της ίσοτοπικης συνθέσεως των προϊόντων (ή τοσ μή αντιδρώντος μίγματος), κατά τήν διεξαγωγήν της αντίδρασεως, μέχρι σημείου τινός. Τό τελευταίον τοστω είναι άπαραίτητον καθ' όσον εάν άφεθη νά περατωθ ή αντίδρασις, τότε ή κατανομή των ίσοτόπων τοσ μίγματος καθορίζεται έν τοσ

θερμοδυναμικού παράγοντος διαχωρισμού και της σχέσεως των μαζών, τα όποια δέν σχετίζονται με την ταχύτητα της αντιδράσεως. Έστω αί μή αντιστρεπταί αντιδράσεις



Διά ταύτας ίσχύει

$$-\frac{d(AB)}{dt} = k|AB|\cdot|C| \quad \text{και} \quad -\frac{d(A^*B)}{dt} = k^*(A^*B)\cdot(C) \quad (3.159)$$

$$\text{δτε} \quad \frac{d(AB)}{d(A^*B)} = \frac{k}{k^*} \frac{|AB|}{|A^*B|} \quad (3.160)$$

$$\eta \quad d \ln |AB| = a \, d \ln |A^*B| \quad (3.161)$$

ένθα:  $a = \frac{k}{k^*}$  = ό λόγος των σταθερών ταχύτητος των δύο ισοτόπων, τα όποια χαρακτηρίζουν την ισοτοπική επίδρασιν.

Έάν  $|AB| + |A^*B| = C_0$  είς την άρχήν της αντιδράσεως ( $t=0$ ) και  $|AB| + |A^*B| = C$  είς χρόνον  $t$ , τότε, εάν  $x_0$  και  $x$  άποτελοσν τό κλάσμα του  $A^*$  είς τούς αντίστοίχους χρόνους θά έχωμεν κατά την ολοκλήρωσιν από  $t=0$  έως  $t=t$ ,

$$\ln \frac{C(1-x)}{C_0(1-x_0)} = a \ln \frac{Cx}{C_0x_0} \quad (3.162)$$

διότι  $AB=C(1-x)$  και  $A^*B=Cx$ .

$$\text{Θέτοντες} \quad \frac{C_0 - C}{C_0} = S \quad (3.163)$$

ή έξίσωσις (3.162) μετασχηματίζεται είς

$$-\frac{a-1}{a} \ln(1-S) + \frac{1}{a} \ln \frac{1-x}{1-x_0} = \ln \frac{x}{x_0} \quad (3.164).$$

Έάν  $x_0 \ll 1$ , ως π.χ. κατά την χρησιμοποίησιν ραδιενεργών δεικτών, τότε ή σχέσις (3.164) άπλοποιείται είς

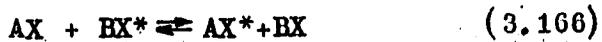
$$-\frac{a-1}{a} = \frac{\ln x/x_0}{\ln(1-S)} \quad (3.165).$$

Αί δύο τελευταία σχέσεις επιτρέπουν τον προσδιορισμόν του  $a = k/k^*$  έν των μεταβολών της συνθέσεως (άπό  $x_0$  είς  $x$ )

κατά τήν διεξαγωγήν τῆς ἀντιδράσεως μέχρι τοῦ κλάσματος  
ξ.

### 3.12. Ἀντιδράσεις ἰσοτοπικῆς ἀνταλλαγῆς.

Εἰς προηγούμενον κεφάλαιον ἐξητάσθη ἡ ἰσοτοπική ἀνταλλαγή ἐν συσχετισμῷ μέ τήν ἰσοτοπικήν ἐπίδρασιν. Ἡ κινήτικη μελέτη τῶν ἀντιδράσεων ἰσοτοπικῆς ἀνταλλαγῆς εἰς τό παρὸν κεφάλαιον, ἀντιθέτως, δέν λαμβάνει ὄψιν τήν ἰσοτοπικήν ἐπίδρασιν. θεωρήσωμεν τήν ὁμογενῆ ἀντί-δρασιν τῆς ἰσοτοπικῆς ἀνταλλαγῆς



ἐνθα  $X^*$  = ραδιενεργόν ἰσότοπον τοῦ  $X$  μετά τοῦ ὁποίου ἀνταλλάσσεται.

Ἡ κινήτικη παρακολούθησις τῶν ἀντιδράσεων ἰσοτοπικῆς ἀνταλλαγῆς ἔχει τό ἰδιαίτερον χαρακτηριστικόν ὅτι δέν λαμβάνει χώραν χημική μεταβολή εἰς τό σύστημα. Τό ΔΗ μίξας τοιαύτης ἀντιδράσεως εἶναι περίπου μηδέν ( $\Delta H \approx 0$ ), ἐφ' ὅσον ἡ ἀρχική καί τελική κατάστασις εἶναι περίπου ἡ αὐτή. Ἡ ἐντροπία ὅμως τοῦ συστήματος εἰς τήν ἰσοροπίαν, ὅταν δηλαδή ὅλα τά ἰσότοπα ἔχουν κατανεμηθῆ ὁμοιομόρφως μεταξύ τῶν ἀντιδρώντων, εἶναι μεγαλυτέρα τῆς ἐντροπίας τοῦ ἀρχικοῦ συστήματος. Συνεπῶς ἡ ἀξίωσις τῆς ἐντροπίας κατά τήν πορείαν τῆς ἀντιδράσεως τῆς ἰσοτοπικῆς ἀνταλλαγῆς εἶναι ἡ ἐντροπία μίξεως, ἡ δέ μεταβολή τῆς ἐλευθέρας ἐνθαλπίας εἶναι  $\Delta G = -T\Delta S$ . Ἡ ἐνέργεια ἐνεργοποιήσεως δύναται νά εἶναι εἰς πολλάς περιπτώσεις σημαντική. Ἡ κινήτικη μελέτη τῶν ἀντιδράσεων ἰσοτοπικῆς ἀνταλλαγῆς ἔχει ἰδιαιτέραν ἀξίαν εἰς τήν ἐξήγησιν τοῦ μηχανισμοῦ τῶν ἀντιδράσεων, τήν δια-

πίστωσιν τῆς ἰσοτιμίας ὁμοίων ἀτόμων εἰς τὸ μόριον καί τόν προσδιορισμόν ἑτέρων κινητικῶν παραμέτρων.

Ἐπί παραδείγματι διεπιστώθη ὅτι εἰς τὴν ἔνωσην  $(C_6H_5)_2J_2$  μόνον ἓν ἄτομον J ὑφίσταται ἰσοτοπικὴν ἀνταλλαγὴν ἐντὸς ἀλκοολικοῦ διαλύματος. Τοῦτο ἀκριβῶς εἰσάγει τὴν ἔννοιαν τῆς μὴ ἰσοτιμίας τῶν ὁμοίων ἀτόμων εἰς τὸ μόριον. Πέραν τῶν ἀνωτέρω αἱ ἀντιδράσεις αὐταὶ δύνανται νὰ χρησιμοποιηθοῦν καὶ διὰ τὴν ἐπισήμανσιν τῶν ἐνώσεων. Αἱ ἀντιδράσεις ἰσοτοπικῆς ἀνταλλαγῆς διαίρουσιν εἰς τὰς ὁμογενεῖς καὶ εἰς τὰς ἑτερογενεῖς ἀντιδράσεις. Ἐνταῦθα θέλουσιν ἐξετασθῆ μόνον αἱ ὁμογενεῖς ἀντιδράσεις. Αἱ ἑτερογενεῖς ἀντιδράσεις θὰ ἐξετασθοῦν εἰς ἕτερον κεφάλαιον ἐν συνδυασμῷ μὲ φαινόμενα διαχύσεως.

Ἐστῶσαν αἱ συγκεντρώσεις

$$|AX| + |AX^*| = a$$

$$|BX| + |BX^*| = b$$

$$|AX^*| = x \quad |AX| = a - x \quad (3.167)$$

$$|BX^*| = y \quad |BX| = b - y$$

Ἐστω R ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως ἀνταλλαγῆς (ὄλων τῶν ἀτόμων X, εἴτε ὁμοίων εἴτε ἰσοτόπων), ἐκφραζομένη εἰς γραμμομόρια κατὰ λίτρον καὶ δευτερόλεπτα. Εἶναι δηλαδή ἡ R ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως ἰσοτοπικῆς ἀνταλλαγῆς ὄλων τῶν ἀτόμων X μεταξύ τῶν μορίων AX καὶ BX κατὰ τὸν χρόνον τῆς δυναμικῆς ἰσορροπίας. Ἡ R ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς τάξεως τῆς ἀντιδράσεως καὶ εἶναι συνάρτησις τῶν ὀλικῶν συγκεντρώσεων τῶν  $AX+AX^*$  καὶ  $BX+BX^*$ , ὡς καὶ τῆς θερμοκρασίας, ἤτοι γενικῶς

$$R = k \cdot c^a \cdot c^b \dots \quad (3.168)$$

ἐνθα k = ἡ σταθερὰ ταχύτητος τῆς ἀνταλλαγῆς.

Ὡς ἀνεφέρθη προηγουμένως, ὑποτίθεται ὅτι εἰς τὴν ἀντίδρασιν δέν ὑπάρχει ἰσοτοπική ἐπίδρασις. Τοῦτο, βεβαίως, δέν εἶναι ἀληθές ἀλλά, μέ ἐξαίρεσιν τὰ ἰσότοπα τοῦ ὑδρογόνου, τὸ σφάλμα εἶναι μικρόν.

Ἡ ταχύτης μεθ' ἧς ἀξάνεται ἡ συγκέντρωσις τοῦ  $\text{AX}^*$  ( $dx/dt$ ) ἰσοῦται μέ τὴν ταχύτητα σχηματισμοῦ τούτου μείον τὴν ταχύτητα ἐλαττώσεως (λόγω ἀνταλλαγῆς) αὐτοῦ.

Ἡ ταχύτης σχηματισμοῦ τοῦ  $\text{AX}^*$  εἶναι ἀνάλογος τοῦ κλάσματος τοῦ  $\text{X}$  εἰς τὸ  $\text{BX}^*$  ὅπερ εἶναι ραδιενεργόν καί τοῦ κλάσματος  $\text{X}$  εἰς τὸ  $\text{AX}^*$  ὅπερ δέν εἶναι ραδιενεργόν, ἤτοι ἀνάλογος τῶν  $\frac{|\text{BX}^*|}{|\text{BX}| + |\text{BX}^*|}$  καί  $\frac{|\text{AX}|}{|\text{AX}| + |\text{AX}^*|}$ . Ὁμοίως ἡ ταχύτης μεθ' ἧς ἐλαττοῦται ἡ συγκέντρωσις τοῦ  $\text{AX}^*$  εἶναι ἀνάλογος τοῦ κλάσματος τοῦ  $\text{X}$  εἰς τὸ  $\text{AX}^*$  ὅπερ εἶναι ραδιενεργόν καί τοῦ κλάσματος τοῦ  $\text{X}$  εἰς τὸ  $\text{BX}$  ὅπερ δέν εἶναι ραδιενεργόν, ἤτοι ἀνάλογος τῶν  $\frac{|\text{AX}^*|}{|\text{AX}| + |\text{AX}^*|}$  καί  $\frac{|\text{BX}|}{|\text{BX}| + |\text{BX}^*|}$  ἤτοι τῆς ἀντιθέτου πρὸς τὸν σχηματισμόν τοῦ  $\text{AX}^*$  ἀντιδράσεως. Κατὰ συνέπειαν

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= R \left[ \left( \frac{a-x}{a} \right) \cdot \left( \frac{y}{b} \right) - \left( \frac{x}{a} \right) \left( \frac{b-y}{b} \right) \right] = \\ &= R \left[ \frac{(a-x)y - x(b-y)}{ab} \right] \\ &= R \left( \frac{y}{b} - \frac{x}{a} \right) \end{aligned} \quad (3.169)$$

Δηλαδή ἡ ταχύτης ἀξέθσεως τῆς συγκεντρώσεως τοῦ  $\text{AX}^*$  εἶναι ἀνάλογος τῆς διαφορᾶς τῆς εἰδικῆς ραδιενεργείας (ραδιενέργεια κατὰ mole ἢ gr τοῦ  $\text{X}$ ) μεταξὺ τῶν δύο οὐσιῶν. Εἰς  $t = \infty$ ,  $x = x_\infty$  καί  $y = y_\infty$ . Ἡ ἀρχὴ τῆς διατηρήσεως τῶν ραδιενεργῶν ἀτόμων ἀπαιτεῖ ὅπως

$$x + y = x_\infty + y_\infty \quad (3.170)$$

Ἐφ' ὅσον, λόγω ραδιενεργοῦ διασπάρσεως, ὁ ἀριθμὸς τῶν ραδιενεργῶν ἀτόμων ἐλαττοῦται, πρέπει νὰ γίνεταί, εἰς τὴν ἐξίσωσιν 3.170, σχετικὴ διορθώσις εἰς τὴν συγκέντρωσιν αὐτῶν.

Ἡ ἰσοτοπικὴ ἀνταλλαγὴ συμπληροῦται, ὅταν  $\frac{dx}{dt} = 0$ , ὅτε ἐκ τῆς σχέσεως (3.169) προκύπτει:

$$\frac{y_{\infty}}{b} = \frac{x_{\infty}}{b} \quad (3.171).$$

Τοῦτο σημαίνει, ὅτι ἡ ἀνταλλαγὴ συμπληροῦται, ὅταν αἱ δύο εἰδικαὶ ραδιενέργειαι καταστοῦν ἰσάι.

Ἐκ τῶν ἐξισώσεων (3.170) καὶ (3.171) προκύπτει:

$$y = x_{\infty} + \frac{bx_{\infty}}{a} - x \quad (3.172).$$

Ἀντικαθιστῶντες τὴν τιμὴν ταύτην εἰς τὴν ἐξίσωσιν (3.169) λαμβάνομεν:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{R}{ab} [(a+b)(x_{\infty} - x)] \quad (3.173)$$

$$\eta \quad \frac{dx}{(x_{\infty} - x)} = \frac{R(a+b)}{ab} dt \quad (3.174).$$

Δι' ὀλοκληρώσεως λαμβάνομεν

$$-1 \ln(x_{\infty} - x) = \frac{R(a+b)}{ab} t + C \quad (3.175).$$

Διὰ  $t=0$ ,  $x=x_0$  καὶ ἄρα

$$C = -1 \ln(x_{\infty} - x_0) \quad (3.176).$$

Ἄρα ἡ (3.175) καθίσταται:

$$-1 \ln \frac{(x_{\infty} - x)}{(x_{\infty} - x_0)} = R \left( \frac{a+b}{ab} \right) t \quad (3.177)$$

Ἡ (3.177) δύναται νὰ γραφῆ:

$$\ln \frac{(x_{\infty} - x - x_0 + x_0)}{x_{\infty} - x_0} = -R \left( \frac{a+b}{ab} \right) t \quad (3.178)$$

$$\ln \frac{[(x_{\infty} - x_0) - (x - x_0)]}{x_{\infty} - x_0} = -R \left( \frac{\alpha + b}{\alpha b} \right) t \quad (3.179)$$

$$\ln \left[ 1 - \frac{(x - x_0)}{(x_{\infty} - x_0)} \right] = -R \left( \frac{\alpha + b}{\alpha b} \right) t \quad (3.180).$$

Εἰς τὴν τυπικὴν περίπτωσιν τῆς χρησιμοποίησεως ραδιενεργῶν δείκτων,  $x_0 = 0$  καὶ ἡ σχέσηις (3.180) γράφεται:

$$\ln \left( 1 - \frac{x}{x_{\infty}} \right) = -R \left( \frac{\alpha + b}{\alpha b} \right) t \quad (3.181)$$

$$\text{Ὅτεοντες} \quad \frac{x - x_0}{x_{\infty} - x_0} = \lambda \quad (3.182)$$

ἡ (3.180) μετασχηματίζεται εἰς τὴν σχέσηιν

$$\ln(1 - \lambda) = -R \left( \frac{\alpha + b}{\alpha b} \right) t \quad (3.183).$$

Εἰς τὴν σχέσηιν ταύτην τὸ  $(1 - \lambda)$  παριστᾷ τὸ κλάσμα ὄπερ δέν ὑπέστη ἀνταλλαγὴν μέχρι τοῦ χρόνου  $t$ . Τὸ  $\lambda$  παριστᾷ τὸ κλάσμα ὄπερ ὑπέστη ἀνταλλαγὴν.

Τὰ  $R, \alpha, b$  εἶναι σταθερὰ εἰς ἓν δεδομένον πείραμα. Ἡ σχέσηις (3.183) ἀποτελεῖ μίαν ἔμφρασιν ἀντιδράσεως πρώτης τάξεως, μολονότι οὐδεμίαν προϋπόθεσιν ἐγένετο ὡς πρὸς τὴν τάξιν τῆς ἀντιδράσεως ταύτης τῆς ἰσοτοπικῆς ἀντιλλαγῆς. Ἡ σχέσηις αὕτη ἰσχύει ἀνεξαρτήτως τῆς τάξεως τῆς ἀντιδράσεως.

Ἐὰν παραστήσωμεν εἰς διάγρ. τὸν  $\log(1 - \lambda)$  ἔναντι τοῦ  $t$  λαμβάνομεν εὐθεῖαν ἐκ τῆς κλίσεως τῆς ὁποίας δύναται νὰ προσδιορισθῇ τὸ  $R$ . Σχῆμα (3.6). Ἐκ τῆς καμπύλης ταύτης λαμβάνομεν τὸν χρόνον ὑποδιπλασιασμοῦ τῆς ἀντιδράσεως ἰσοτοπικῆς ἀνταλλαγῆς διὰ  $\lambda = \frac{1}{2}$ , ὅτε ἡ (3.183) δίδει

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{R} \left( \frac{\alpha b}{\alpha + b} \right) \quad (3.184)$$

Ἐάν ἡ ἀντίδρασις ἀνταλλαγῆς εἶναι δευτέρας τάξεως, τότε βάσει τῆς σχέσεως (3.163) ἔχομεν

$$R = k_2 a \cdot b \quad (3.185)$$

καί ἐπομένως ἡ σχέση (3.183) καθίσταται

$$-1 \ln(1-\lambda) = k_2 (a+b) t \quad (3.186)$$

Ἐφ' ὅσον  $a, b$  (ὀλίκαί συγκεντρώσεις) εἶναι γνωστάί ἐπε-  
ται ὅτι ἡ  $k_2$  ὑπολογίζεται ἐκ τῆς ἐξισώσεως ταύτης. Συ-  
νεπῶς ἡ σταθερά ταχύτητος εἰς μίαν ἀντίδρασιν δευτέρας  
τάξεως, βάσει τῶν σχέσεων (3.184) καί (3.185) εἶναι

$$k_2 = \frac{1 \ln 2}{t_{1/2}} \cdot \frac{1}{(a+b)} \quad (3.187)$$

Διὰ μίαν ἀντίδρασιν πρώτης  
τάξεως ἡ σταθερά ταχύτητος  
 $k_1$  εἶναι ἀντιστοίχως

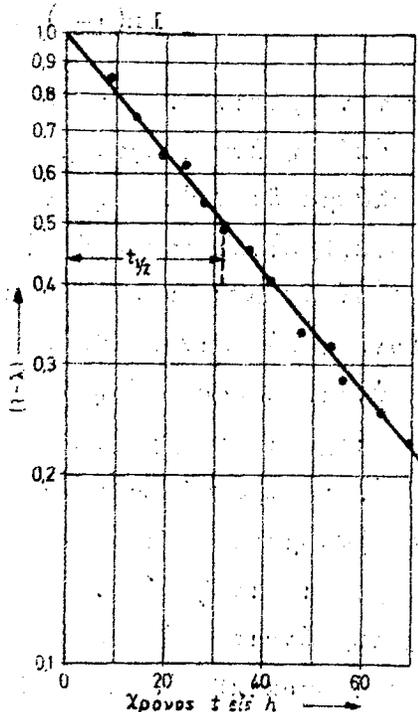
$$k_1 = \frac{1 \ln 2}{t_{1/2}} \left( \frac{b}{a+b} \right) \quad (3.188)$$

Ἐάν ἡ σταθερά ταχύτητος  
μετρηθῆ εἰς διαφόρους θερ-  
μοκρασίας δυνάμεθα νά προσ-  
διορίσωμεν τήν ἐνέργειαν ἐ-  
νεργοποιήσεως,  $E$ , διὰ τήν  
δεδομένην ἰσοτοπικήν ἀνταλ-  
λαγήν ἐκ τῆς σχέσεως

$$k = A e^{-E/RT} \quad (3.120a)$$

Ὁ πίναξ (3.9)

δίδει μερικάς τιμάς τῆς  $R$  καί  
 $k$  διὰ τήν ἀντίδρασιν ἰσοτο-  
πικῆς ἀνταλλαγῆς:

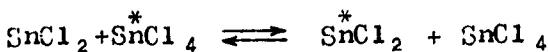


Σχ. 3.6. Ἀντίδρασις ἰσο-  
τοπικῆς ἀνταλλαγῆς συναρ-  
τῆσει τοῦ χρόνου.

## Π Ι Ν Α Κ 3.9

Κινητική ισοτοπικής ανταλλαγής του Sn μεταξύ  
 $\text{SnCl}_2$  και  $\text{SnCl}_4$  εις αΐθανόλην

t, °C	Συγκέντρω- σις $\text{Sn}^{2+}$ mole/lit	Συγκέντρω- σις $\text{Sn}^{4+}$ mole/lit	t, 1/2 h	E. 10 <sup>4</sup> mole/lit.h	k mole/lit.h
25,1	0,0263	0,0283	57	1,66	0,222
25,1	0,0430	0,0460	37	4,17	0,211
25,1	0,0566	0,0767	24	9,53	0,217
29,4	0,0213	0,0225	42	1,30	0,377
29,4	0,0416	0,0419	22	6,57	0,377
29,4	0,0630	0,0629	15	14,6	0,367
35,5	0,0213	0,0225	19	3,99	0,333
35,5	0,0416	0,0419	9,9	14,4	0,333
35,5	0,0630	0,0831	5,6	44,4	0,347
35,5	0,0975	0,0936	4,2	75,3	0,325
42,2	0,0223	0,0411	5,6	17,9	1,95
42,2	0,0630	0,0629	2,9	75,1	1,90
42,2	0,0701	0,0331	3,4	50,4	1,39
42,2	0,0701	0,0331	3,4	50,4	1,39
42,2	0,0812	0,1913	1,3	30,3	1,95
42,2	0,0812	0,1913	1,3	30,3	1,95



Ἡ Κ τῆς ἀντιδράσεως ταύτης εἶναι

$$K = \frac{0,693}{t^{1/2}} \frac{1}{[\text{SnCl}_2] + [\text{SnCl}_4]}$$

Ἡ κινητικὴ τῆς ἀντιδράσεως ανταλλαγῆς ἐξητάσθη εἰς κολλὰ καὶ διάφορα συστήματα καὶ ἐκ τῶν ἀποτελεσμάτων διεπιστώθησαν οἱ μηχανισμοὶ τοὺς ὁποῖους κ.στ. ἐκολουθεῖν.

Ἡ σημασία αὐτῶν τόσον εἰς τὴν ὀργανικὴν ὄσον καὶ τὴν ἀνόργανον χημείαν εἶναι μεγάλη. Εὐρέθη π.χ. ὅτι ἡ ἰσοτοπικὴ ἀνταλλαγὴ μεταξύ ἀλογονιδίων καὶ ἰόντων ἀλογό-

νων ακολουθεῖ ἐν ἐκ τῶν δύο μηχανισμῶν, SN1 καὶ SN2.

Θεωρήσωμεν τὴν ἰσοτοπικὴν ἀνταλλαγὴν



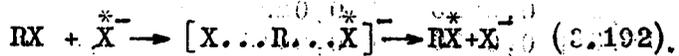
Κατὰ τὸν μηχανισμόν SN1 ἔχομεν ἀρχικῶς ἐν βραδύ στάδιον διασπάσεως



καὶ μετὰ ταῦτα μίαν ταχεῖαν ἐπανασύνδεσιν



Κατὰ τὸν μηχανισμόν SN2, σχηματίζεται βραδέως ἐν ἐνδιά-  
μεσον σύμπλοκον ὅπερ διασπᾶται εἰς τὰ προϊόντα πῆς ἀν-  
ταλλαγῆς



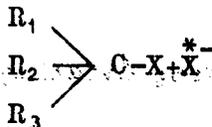
Οἱ δύο μηχανισμοὶ διακρίνονται ἐκ τῆς κινητικῆς αὐτῶν.  
Εἰς τὸν μηχανισμόν SN1 τὸ  $X^{*-}$  λαμβάνει μέρος εἰς τὴν ἀν-  
τίδρασιν κατὰ τὸ δεύτερον καὶ ταχύ στάδιον, ὅπερ γενι-  
κῶς δὲν ἐπηρεάζει τὴν ταχύτητα, καὶ κατὰ συνέπειαν ἡ τα-  
χύτης εἶναι ἀνάλογος τῆς συγκεντρώσεως  $RX$  ἤτοι

$$v_1 = k_1 |RX| \quad (3.193).$$

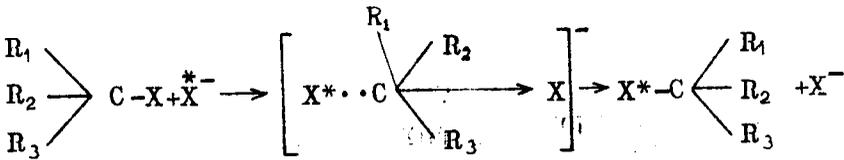
Κατὰ τὸν μηχανισμόν SN2 λαμβάνουν μέρος εἰς τὸ πρῶτον  
βραδύ στάδιον ἀμφότερα τὰ συστατικά, ἤτοι

$$v_2 = k_2 |RX| |X^{*-}| \quad (3.194).$$

Οὕτω εἰς τὴν ἀντίδρασιν ἰσοτοπικῆς ἀνταλλαγῆς



εὐρέθη ὅτι ἀκολουθεῖται ὁ μηχανισμὸς SN2.



Ἐάν ὁ ἄνθραξ εἶναι ἀσύμμετρος ἡ ἀνταλλαγή συνοδεύεται ὑπὸ ἀναστροφῆς καὶ ἡ ταχύτης ρακεμοποιήσεως εἶναι ἴση πρὸς τὴν ταχύτητα τῆς ἰσοτοπικῆς ἀνταλλαγῆς. Ἐν συμφωνία πρὸς τὰ ἄνωτέρω, εὐρέθη ὅτι αἱ ταχύτητες ἀνταλλαγῆς ὀκτυλοϊωδιδίου, α-φαινύλ-αἰθυλοβρωμιδίου κλπ. συμφωνοῦν μὲ τὴν ταχύτητα ρακεμοποιήσεως. Ἡ πιθανότης σχηματισμοῦ τοῦ ἐνδιαμέσου συμπλόκου κατὰ τὸν SN2-μηχανισμόν, ἀναμένεται νὰ ἐλαττωθῆται μὲ ἀύξησιν τῆς παρεμποδίσεως τῆς προερχομένης ἐκ τοῦ ὀργανικοῦ μορίου. Οὕτω διὰ τὴν ἰσοτοπικὴν ἀνταλλαγὴν  $RI + I^{*-} \rightleftharpoons RI^{*} + I^{-}$ , ἐντὸς ἀλκοόλης, εὐρέθη ὅτι ἡ ταχύτης ἐλαττωθῆται κατὰ τὴν σειράν  $CH_3 > C_2H_5 > C_3H_7 > C_4H_9$ .