

Jan Zawidzki

O szczególnym przypadku autokatalizy złożonej.*)

W moich badaniach nad kinetyką reakcyj autokatalitycznych¹⁾ podałem na szybkość reakcji autokatalizy złożonej ogólne równanie

$$(1) \quad \frac{dx}{dt} = [k_1 + k_2 x^{\pm m} (a - x)^{\pm p}] [a - x]^{\pm n},$$

którego wszakże szczegółowo nie dyskutowałem ze względu, że tego rodzaju przebieg w czasie procesów chemicznych nie wykazuje prostych cech kinetycznych, nadających się do doświadczalnego ich sprawdzenia. Rezygnując z dyskusji ogólnej pomienionego równania, próbowałem jednak kilkakrotnie poddawać analizie niektóre uproszczone jego przypadki. Jednemu z tych szczególnych przypadków pragnąłbym poświęcić słów kilka ze względu, że w ostatnich czasach²⁾ próbowano zapomocą niego wyrazić szybkość przebiegu t. zw. reakcji Landolta.

Jeśli w ogólnym równaniu na szybkość autokatalizy złożonej dodatniej typu:

*) Wykład miany na posiedzeniu Polskiego Tow. Chemicznego w dniu 7 czerwca 1923 r.

¹⁾ J. Zawidzki, Bull. Intern. Acad. sci. Cracovie. A. 1916, 339 — 466.

²⁾ J. Eggert, Z. Elektrochem. 23, 8 (1917).

$$(2) \quad \frac{dx}{dt} = [k_1 + k_2 x^{+m} (a - x)^{-p}] [a - x]^{+n}$$

założyć $m = n = p = 1$, to otrzymamy bardzo proste równanie różniczkowe

$$(3) \quad \frac{dx}{dt} = k_1 (a - x) + k_2 x,$$

które jest jednorodne ze względu na wykładnik, z jakim występuje w nim zmienna x . Wprowadzając następnie do tego równania stężenia „ułankowe“, czyli zakładając $x = ax'$, otrzymamy:

$$(4) \quad \frac{dx'}{dt} = k_1 (1 - x') + k_2 x' = k_1 \left(1 + \frac{k_2 - k_1}{k_1} x'\right)$$

Zakładając wreszcie w tem ostatnim równaniu $\frac{k_2 - k_1}{k_1} = n$, otrzymamy ostatecznie na szybkość równanie różniczkowe pierwszego stopnia

$$(5) \quad \frac{dx'}{dt} = k_1 (1 + nx')$$

którego całka równa się

$$(6) \quad k_1 t = \frac{1}{n} \ln(1 + nx')$$

jeśli dla $t = 0$, przyjąć również $x' = 0$.

Z tego ostatniego równania wynika, że dla tego samego stopnia przemiany $x' = \beta$, a dla różnych początkowych stężeń substratu reakcji $a = a_1, a_2, a_3 \dots$, mamy zależność funkcjonalną:

$$(7) \quad t_1 = t_2 = t_3 = \dots t_n,$$

orzekającą, że czasy w których zostaje osiągnany ten sam stopień przemiany substratu reakcji, są jednakowe, zatem niezależne od początkowego stężenia tego substratu. Jest to ta sama zależność, która cechowała zwykle reakcje popędowe, jednorodnawe, stopnia pierwszego.

Z równania szybkości (4) wynika dalej, że procesy chemiczne, których przebieg w czasie wyraża się powyższem równaniem szybkości, rozpoczynają się z szybkością skończoną

$$(8) \quad \left(\frac{dx'}{dt}\right)_{x'=0} = k_1$$

równą stałej szybkości drogi nie autokatalizowanej, dobiegają zaś do końca również z szybkością stałą

$$(9) \quad \left(\frac{dx'}{dt}\right)_{x'=1} = k_2,$$

równą stałej szybkości drogi autokatalitycznej.

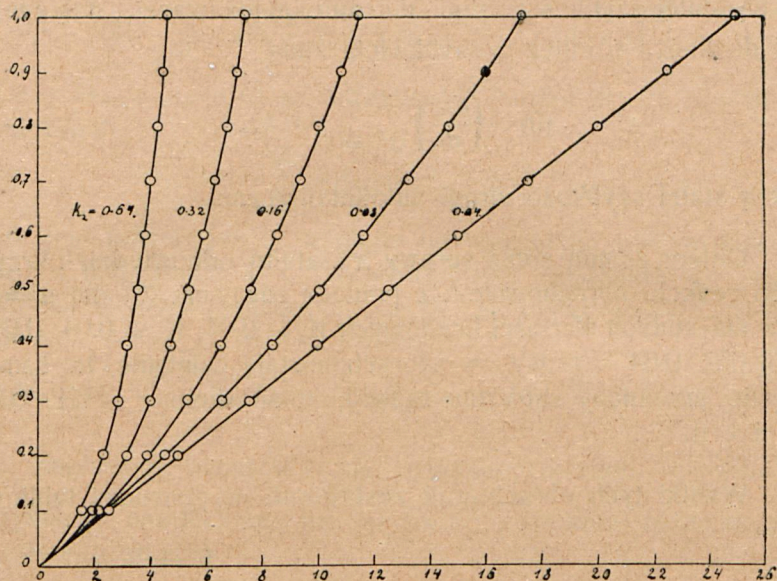
Celem zdania sobie sprawy z kształtu odpowiednich krzywych reakcji, obrachowałem z pomocą równania (6) dla $a=1$ oraz dla stałych wartości liczbowych $K_1 = 0,04$, $K_2 = 0,04, 0,08, 0,16, 0,32, 0,64$ — czasy, w których zostają osiągnane te same stopnie przemiany substratu reakcji, mianowicie $x' = 0,1, 0,2, 0,5$, i t. d.

Wyniki tych obrachowań zestawiono w poniższej tabelicy:

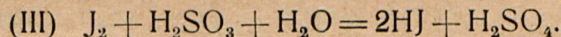
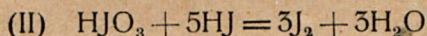
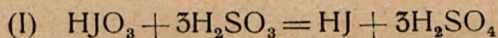
Czasy tych samych stopni przemiany dla $a=1$ i $k_1=0,04$

x'	dla K_2				
	0.04 t	0.08 t	0.16 t	0.32 t	0.64 t
0.1	2.50	2.38	2.17	1.89	1.53
0.2	5.00	4.56	3.90	3.13	2.31
0.3	7.50	6.55	5.32	4.04	2.84
0.4	10.0	8.41	6.54	4.77	3.24
0.5	12.5	10.14	7.60	5.37	3.57
0.6	15.0	11.74	8.54	5.89	3.84
0.7	17.5	13.25	9.38	6.34	4.07
0.8	20.0	14.69	10.15	6.74	4.27
0.9	22.5	16.04	10.85	7.10	4.45
1.0	25.0	17.33	11.50	7.42	4.62

Z otrzymanych w ten sposób wartości na t wykreślono następnie pięć krzywych reakcji, przedstawionych na załączonym rysunku:



J. Eggert ¹⁾ przeprowadził szereg badań doświadczalnych nad przebiegiem w czasie znanej reakcji Landolta, której chemizm wyraża się następującym zespołem równań stechiometrycznych:



Na zasadzie tych badań doszedł on do wniosku, że szybkość pomienionej reakcji Landolta wyraża się równaniem różniczkowym (4) i że zgodnie z wymogami tego równania czasy, w których osiągnano ten sam stopień przemiany substratu reakcji, okazały się niezależnymi od początkowego stężenia substancyj reagujących.

Późniejsze, bardziej wyczerpujące, badania doświadczalne A. Skrabala ²⁾ nad szybkością przebiegu reakcji Landolta

¹⁾ J. Eggert, Z. Elektrochem. **23**, 8 (1917).

²⁾ A. Skrabal, Z. Elektrochem. **28**, 224 (1922).

wykazały jednak błędność wniosków Eggerta co do stosowalności równania (4). Skrabal jest zdania, że szybkość reakcji Landolta wyraża się analogicznym, lecz niejednorodnym równaniem różniczkowym

$$(10) \quad \frac{dx}{dt} = k_1(a - x) + k_2 x^2$$

Zdaniem mojem również i to ostatnie równanie nie odzwierciedla należycie przebiegu reakcji Landolta w czasie. Jednakże ostateczną opinię w tym względzie będę mógł wypowiedzieć dopiero wówczas, gdy zostaną wykonane w mojej pracowni nowe pomiary nad szybkością tej reakcji, pomiary opierające się na obmyślonej przezemnie całkiem nowej metodzie „wstecznego” badania przebiegu w czasie pewnych rodzajów procesów chemicznych.

Aczkolwiek nie znamy dotychczas konkretnego przykładu reakcji chemicznej, której szybkość wyrażałaby się równaniem różniczkowym

$$(4) \quad \frac{dx'}{dt} = k_1(1 - x') + k_2 x',$$

to jednak równanie to jest niezmiernie ciekawe pod względem teoretycznym, zwłaszcza w przypadku szczególnym, gdy stała szybkości k_1 drogi pierwotnej równa się stałej szybkości k_2 drogi autokatalitycznej, czyli $k_1 = k_2$. Wówczas równanie to przybiera postać

$$(11) \quad \frac{dx'}{dt} = k_1,$$

a po zcałkowaniu

$$(12) \quad k_1 = \frac{x'}{t},$$

jeśli dla $t = 0$, również $x' = 0$.

Z równania tego wynika, że mamy w tym przypadku do czynienia z reakcjami chemicznymi przebiegającymi od początku do końca ze stałą szybkością. A że czasy, w których jest osiąganym ten sam stopień przemiany substratu reakcji $x' = \beta$ przy różnych jego stężeniach początkowych $a = a_1, a_2, a_3, \dots, a_n$, są jednakowe, czyli $t_1 = t_2 = t_3 = \dots, t_n$, przeto

szybkość tych reakcyj jest wprost proporcjonalna do początkowego stężenia substratu reakcji

$$(13) \quad \frac{dx}{dt} = ak_1,$$

zaś szybkość względna jest zupełnie niezależna od stężenia

$$(14) \quad \frac{dx'}{dt} = k_1.$$

Poddając swego czasu wyczerpującej dyskusji równanie szybkości reakcji autokatalizy prostej ¹⁾, w szczególności przypadek autokatalizy ujemnej, powodowanej substratem reakcji, wyrażający się równaniem:

$$(15) \quad \frac{dx'}{dt} = k_2 a^{n-p-1} (1-x')^{n-p}$$

zaznaczyłem, że dla $n = p$, prowadzi ono do równania

$$(16) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_2}{a},$$

którego całka ma postać:

$$(17) \quad k_2 = \frac{1}{t} ax'$$

Mamy zatem w tym przypadku do czynienia również z reakcjami chemicznymi, przebiegającymi od początku do końca ze stałą szybkością. Jednakże czasy, w których osiąga się ten sam stopień przemiany $x' = \beta$, przy różnych początkowych stężeniach substratu reakcji $a = a_1, a_2, a_3, \dots, a_n$ wykazują tym razem zależności wyrażające się równaniem

$$\frac{t_1}{a_1} = \frac{t_2}{a_2} = \frac{t_3}{a_3} = \dots = \frac{t_n}{a_n},$$

czyli innymi słowy są wprost proporcjonalne do początkowego stężenia substratu reakcji.

Zatem szybkość tych reakcyj jest stała i zupełnie niezależna od początkowego stężenia substratu reakcji

$$(18) \quad \frac{dx}{dt} = K_2,$$

1) J. Zawidzki, Bull. intern. l'acad. sci. Cracovie A. 1916, 408.

zaś szybkość względna jest odwrotnie proporcjonalna do początkowego stężenia substratu

$$(19) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{K_2}{a}$$

Wynikaloby stąd, że możliwe są procesy chemiczne, przebiegające ze stałą niezmienną szybkością, — których szybkość jednakże wykazuje różną zależność od początkowego stężenia substratu reakcji. Dla jednych jest ona wprost proporcjonalną do początkowego stężenia substratu, dla drugich jest od niego zupełnie niezależną.

Literatura kinetyczna wykazuje cały szereg procesów chemicznych, przebiegających ze stałą szybkością. Zestawienie pewnej liczby tego rodzaju reakcji podałem w cytowanej uprzednio pracy mej o kinetyce reakcyj autokatalitycznych¹⁾. Niestety większość badań doświadczalnych nad szybkością pomienionych procesów była prowadzona dorywczo i fragmentarycznie, wobec czego nie można z nich wyciągnąć wniosków względem charakteru funkcjonalnej zależności szybkości od początkowego stężenia substratu reakcji. Dla jednej tylko reakcji zachodzącej pomiędzy bromem i acetonem, względnie pomiędzy jodem i acetonem, wiadomo, że w pewnych szczególnych warunkach, przebiega ona z szybkością wyrażającą się równaniem:

$$(20) \quad \frac{dx}{dt} = K_2$$

Systematyczne kinetyczne badania nad przebiegiem tych dwóch reakcji, zachodzącym w normalnych warunkach według bardziej złożonego równania szybkości, zostały ponownie podjęte w mojej pracowni. Byłoby bardzo pożądanem i ciekawem poddanie systematycznemu zbadaniu również innych reakcyj chemicznych, przebiegających ze stałą szybkością.

Warszawa.

Politechnika, Zakł. chemji nieorganicznej.

1) *J. Zawidzki*, Bull. intern. l'acad. sci. Cracovie A. 1916, 409.