

## VI.

### Kinetyka reakcyj współczesnych.

Omówione dotychczas kategorie reakcyj popędowych, odwracalnych, wreszcie reakcyj katalitycznych oraz autokatalitycznych, aczkolwiek wyczerpują wszelkie możliwe kombinacje szybkości początkowych oraz końcowych, jakie może okazywać przebieg w czasie procesów chemicznych, — to jednakże bynajmniej nie wyczerpują one wszystkich możliwych mechanizmów owego ich przebiegu.

Aczkolwiek dokładniejsze systematyczne poznanie tych mechanizmów wewnętrznych znajduje się dopiero w zaczątku, aczkolwiek kwestją tą nie zajmowałem się dotychczas specjalnie, tem niemniej, chcąc dać pełny obraz kinetyki formalnej, musimy chociażby tylko całkiem pobieżnie zająć się temi sprawami, występując w roli obiektywnego sprawozdawcy.

W tym celu zamierzam pokrótce omówić kinetykę reakcyj współczesnych, następczych oraz sprzężonych. Prof. Wilhelm Ostwald pierwszy zapoczątkował racjonalne traktowanie tych procesów i w swym podręczniku chemji ogólnej położył pierwsze podstawy ich kinetyki.

Zacznijmy od pierwszej kategorii tych procesów, mianowicie od reakcyj współczesnych, czyli współbieżnych.

W tym celu wyobraźmy sobie, że dana substancja  $A$  ulega jednocześnie dwu różnym przemianom, prowadzącym do substancyj  $B$  i  $C$ , zatem:



Jeśli oznaczyć początkowe stężenie substancji  $A$  przez  $a$ , jej stężenie zaś po upływie czasu  $t$  przez  $a - x$ , a stężenia nowopowsta-

jących substancji  $B$  i  $C$  przez  $x_1$  względnie  $x_2$ , przy czym  $x = x_1 + x_2$ , to szybkość przemiany substancji  $A$ , czyli

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = \frac{dx_1}{dt} + \frac{dx_2}{dt},$$

będzie się wyrażała sumą szybkości powstawania substancji  $B$  oraz substancji  $C$ . Szybkość każdego z tych cząstkowych procesów będzie wprost proporcjonalna do każdorazowego stężenia substancji  $A$ , czyli do  $(a - x_1 - x_2)$ . Będziemy przeto mieli

$$\frac{dx_1}{dt} = k_1(a - x_1 - x_2)$$

$$\frac{dx_2}{dt} = k_2(a - x_1 - x_2),$$

czyli

$$(1) \quad \frac{dx}{dt} = k_1(a - x_1 - x_2) + k_2(a - x_1 - x_2) = (k_1 + k_2)(a - x).$$

Zakładając dla  $t = 0$  również  $x = 0$ , otrzymamy jako całkę tego równania wyrażenie:

$$(2) \quad (k_1 + k_2) = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x} = k.$$

$$(3) \quad k_1 + k_2 = k,$$

innymi słowy otrzymamy równanie formalnie identyczne z równaniem szybkości reakcji popędowych jednorodnych stopnia pierwszego. Jedyną różnicą jest ta, że obliczony z tego równania współczynnik szybkości przedstawia w rzeczywistości sumę współczynników prędkości obu reakcji cząstkowych.

Ażeby móc obliczyć wartości bezwzględne obu tych współczynników składowych  $k_1$  oraz  $k_2$ , należy znać ich stosunek. Stosunek ten daje nam analiza ostatecznego produktu reakcji, lub też oznaczenie ilości substancji  $B$  i  $C$  w produkcie reakcji w jakimkolwiek momencie czasu  $t$ . Ilość bowiem  $x_1$  produktu  $B$  będzie proporcjonalna do szybkości powstawania tego produktu, czyli do iloczynu ze współczynnika szybkości  $k_1$  przez każdorazowe stężenie substratu reakcji  $(a - x)$ . Podobnie i  $x_2$  — ilość produktu  $C$  będzie proporcjonalna do iloczynu z  $k_2$  na  $(a - x)$ . Będziemy przeto mieli

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{k_1(a - x)}{k_2(a - x)} = \frac{k_1}{k_2}.$$

Znając przeto w jakimkolwiek momencie czasu stosunek

$$\frac{x_1}{x_2} = n$$

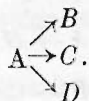
będziemy tem samem znali i stosunek obu współczynników szybkości

$$(4) \quad \frac{k_1}{k_2} = n.$$

Z równania (3) i (4) otrzymujemy na poszczególne współczynniki szybkości wyrażenia następujące

$$k_1 = \frac{nk}{1+n} \quad \text{i} \quad k_2 = \frac{k}{1+n}.$$

To samo rozumowanie możemy zastosować również do przypadków bardziej skomplikowanych, np. do 3 współczesnych przemian, jakim ulega pierwotna substancja A



Aczkolwiek z tego rodzaju reakcjami współczesnymi spotykamy się bardzo często zarówno w praktyce laboratoryjnej, jak i fabrycznej, to jednak kinetyka ich nie była dotychczas szczegółowo badana. Badania kinetyczne przebiegu reakcyj współczesnych spotykamy w pracach Lachs'a oraz prof. Bruner'a. Otrzymane przez tych badaczy wyniki nie nadają się jednak do krótkiego ich przedstawienia (streszczenia).

---

## VII.

### Kinetyka reakcyj następnych.

O reakcjach następnych, względnie pośrednich, wspominaliśmy już uprzednio przy omawianiu teorii działań katalitycznych przez tak zwane reakcje pośrednie. Posilkowaliśmy się wówczas jednakże tylko szczególnym przypadkiem tych reakcyj, mianowicie, gdy w układzie tego rodzaju procesów po sobie następujących



tylko szybkość pierwszego lub ostatniego dała się śledzić pomiarowo, natomiast szybkości pozostałych procesów były, praktycznie rzecz biorąc, nieskończenie wielkie.

W tych szczególnych warunkach każdorazowy stan układu w momencie czasu  $t$  był jednoznacznie określony zapomocą jednej zmiennej niezależnej  $x$ , przy znanym stężeniu początkowym substratu reakcji  $a$  oraz dla znanego współczynnika szybkości.

Inaczej rzecz się przedstawia, jeśli w układzie reakcyj następnych szybkość nie jednego, lecz dwóch poszczególnych procesów jest dostępna dla pomiarów bezpośrednich.

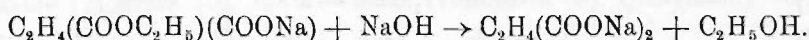
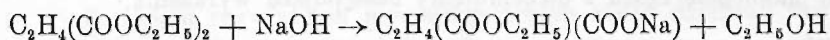
Wyobraźmy sobie na przykład następujący układ dwóch reakcyj następnych:



z których obie przebiegają wprawdzie z szybkością różną, lecz na ogół wymierną.



Ilustrację takiego układu przedstawiają między innymi procesy zmydlenia estrów kwasów dwuzasadowych, dajmy na to proces zmydlenia bursztynianu dwuetylowego, którego kinetykę studjował Reicher:



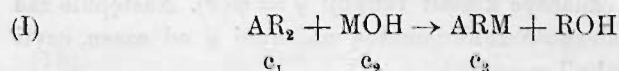
Dla jednoznacznego oznaczenia stanu takiego układu w każdym momencie czasu nie wystarcza ani znajomość stężenia estru, ani też zasady. Konieczna do tego jest znajomość przynajmniej dwóch zmiennych, mianowicie stężenia powstającego etylobursztynianu sodowego oraz stężenia bursztynianu sodowego.

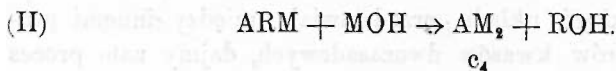
Zasadnicze podstawy kinetyki tego rodzaju procesów następczych położył Ostwald w drugim wydaniu swego podręcznika chemii ogólnej. Późniejsi badacze rozwinęli nieco obszerniej owe założenia podstawowe, ale ze względu na wielkie trudności zarówno matematyczne jak i doświadczalne nie posunęli tej sprawy zbytnio naprzód.

Z tego też to względu ograniczę się tutaj przeważnie tylko do streszczenia zasadniczego rozumowania Ostwald'a.

Dla ścisłego, jednoznacznego określenia stanu układu, wytworzonego przez tego rodzaju system dwóch reakcyj następczych, konieczna jest znajomość przynajmniej dwóch zmiennych niezależnych. Odpowiednie równania szybkości muszą przeto zawierać obok czasu oraz stężeń początkowych dwie zmienne niezależne. Zatem dla wyznaczenia stanu układu w każdym momencie czasu musimy rozporządzać tylu niezależnymi od siebie równaniami, ile jest zmiennych. Wychodząc przeto z prawa działania mas, musimy dla każdej zmieniającej się substancji wyprowadzić jej równanie szybkości, a następnie zapomocą stosunków stechiometrycznych, zachodzących pomiędzy temi substancjami czynnymi, wyrugować część tych zmiennych.

W tym celu powróćmy do naszego przykładu konkretnego, a mianowicie procesu zmydlenia estrów kwasów dwuzasadowych, którego chemizm niechaj wyrażają następujące równania stechiometryczne:





Dla każdorazowego stężenia pomienionych czterech substancji w momencie czasu  $t$  otrzymujemy następujące wyrażenia

- (1) ester  $c_1 = a - x$   
 (2) zasada  $c_2 = b - (x + y)$   
 (3) sól estrowa  $c_3 = x - y$   
 (4) sól  $c_4 = y$ .

Na szybkość zmiany tych stężeń będziemy przeto mieli równania różniczkowe

- (5)  $-\frac{dc_1}{dt} = k_1 c_1 c_2$   
 (6)  $-\frac{dc_2}{dt} = k_1 c_1 c_2 + k_2 c_2 c_3$   
 (7)  $\frac{dc_3}{dt} = k_1 c_1 c_2 - k_2 c_2 c_3$   
 (8)  $\frac{dc_4}{dt} = k_2 c_2 c_3,$

z których wszakże tylko dwa są niezależne od siebie.

Przyjmując dostatecznie wielki nadmiar jednego z substratów reakcji, mianowicie  $c_2 = b = \text{const}$ , otrzymamy reakcję następującą pseudo-jednodrobinową, której równania szybkości redukują się do następujących:

- (9)  $-\frac{dc_1}{dt} = k_1 b c_1$   
 (10)  $\frac{dc_3}{dt} = k_1 b c_1 - k_2 b c_3$   
 (11)  $\frac{dc_4}{dt} = k_2 b c_3.$

Dla przeprowadzenia całkowania powyższych równań różniczkowych należy rozwiązać dwa zadania. Naprzód należy określić wzajemną zależność poszczególnych stężeń  $c_1, c_2, c_3$  oraz  $c_4$ , czyli innymi słowy należy oznaczyć kształt funkcji  $y = \varphi(x)$ . Następnie zaś trzeba wyznaczyć zależność funkcjonalną zmiennej  $y$  od czasu, czyli oznaczyć kształt funkcji  $y = f(t)$ .

Pierwsze z tych zadań daje się zawsze rozwiązać, natomiast zadanie drugie jest naogół rozwiązalne tylko dla reakcyj jednodrobinowych, względnie pseudo-jednodrobinowych, w których  $c_2$  przedstawia wielkość stałą.

A). Celem rozwiązania pierwszego z tych zadań dzielimy równanie (7) przez (5), lub równanie (10) przez (9). Otrzymamy wówczas równanie następujące:

$$(12) \quad \frac{\frac{dc_3}{dt}}{\frac{dc_1}{dt}} = 1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{c_3}{c_1}.$$

Przyjmując następnie stosunek współczynników szybkości  $\frac{k_2}{k_1} = n$  oraz skracając lewą stronę tego równania przez  $dt$ , co jest dopuszczalne ze względu, iż  $c_3$  i  $c_1$  są zależne wyłącznie tylko od  $t$ , otrzymamy

$$(13) \quad \frac{dc_3}{dc_1} = n \frac{c_3}{c_1} - 1.$$

Całkowanie tego liniowego równania różniczkowego stopnia pierwszego daje następującą zależność:

$$(14) \quad c_3 = \frac{1}{n-1} c_1 + C c_1^n,$$

w którym to wyrażeniu  $C$  oznacza stałą całkowania. Wartość tej stałej daje się wyznaczyć z dwóch współczesnych wartości na  $c_3$  i  $c_1$ . Tak np. dla  $t = 0$  będziemy mieli  $c_1 = a$  oraz  $c_3 = 0$ , skąd

$$(15) \quad C = -\frac{a}{(n-1)a^n} = \frac{a^{1-n}}{1-n}.$$

Mając to na względzie, możemy wyrazić stężenia  $c_2$ ,  $c_3$  oraz  $c_4$  jako funkcje stężenia  $c_1$  oraz stosunku współczynników szybkości  $n$ , mianowicie otrzymujemy dla tych stężeń następujące równania:

$$(16) \quad c_2 = b - 2a + \frac{1-2n}{1-n} c_1 + \frac{a^{1-n}}{1-n} c_1^n$$

$$(17) \quad c_3 = -\frac{1}{1-n} c_1 + \frac{a^{1-n}}{1-n} c_1^n$$

$$(18) \quad c_4 = a + \frac{n}{1-n} c_1 - \frac{a^{1-n}}{1-n} c_1^n,$$



które ostatecznie sprowadzają się do jednego równania ogólnego, postulującego zależność funkcyjną pomiędzy  $y$  i  $x$ , mianowicie do równania

$$(19) \quad y = a + \frac{n}{1-n}(a-x) - \frac{a^{1-n}}{1-n}(a-x)^n.$$

Zakładając  $n=1$ , otrzymamy dla pomienionych czterech równań następujące wyrażenia:

$$\begin{cases} (20) & c_2 = b - 2a + (2 + \ln a)c_1 - c_1 \ln c_1 \\ (21) & c_3 = c_1 \ln a - c_1 \ln c_1 \\ (22) & c_4 = a - (1 + \ln a)c_1 + c_1 \ln c_1 \\ (23) & y = a - (1 + \ln a)(a-x) + (a-x) \ln(a-x). \end{cases}$$

W ten sposób pierwsze zadanie, czyli oznaczenie funkcji  $y = \varphi(x)$  byłoby rozwiązane.

B). Celem rozwiązania drugiego zadania, czyli oznaczenia kształtu funkcji  $y = f(t)$  w przypadku reakcyj jednodrobinowych całkujemy równanie (9), czyli

$$-\frac{dc_1}{dt} = k_1 bc_1.$$

Otrzymamy wówczas na całkę wyrażenie następujące:

$$(24) \quad \ln c_1 = -k_1 bt + \ln C,$$

a że dla

$$t = 0, \quad c_1 = a, \quad \text{skąd } C = a,$$

przeto

$$(24a) \quad \ln c_1 = -k_1 bt + \ln a,$$

lub po odpowiednim przekształceniu

$$c_1 = ae^{-k_1 bt}.$$

Wstawiając tę wartość na  $c_1$  do równania szybkości (10), otrzymujemy równanie różniczkowe

$$(25) \quad \frac{dc_3}{dt} = k_1 bae^{-k_1 bt} - k_2 bc_3,$$

którego całka ma następującą postać nieoznaczoną

$$(26) \quad c_3 = e^{-k_2 bt} \left[ \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} e^{(k_2 - k_1) bt} + C \right],$$



a że dla  $t = 0$ , również  $c_3 = 0$ , przeto stała całkowania  $C$

$$C = -\frac{k_1 a}{k_2 - k_1}.$$

Uwzględniając te wartości, otrzymujemy ostatecznie dla stężeń poszczególnych substancyj następujący układ równań:

$$\left\{ \begin{array}{l} (27) \quad c_1 = ae^{-k_1bt} \\ (28) \quad c_2 = b \\ (29) \quad c_3 = \frac{k_1 a}{k_1 - k_2} [e^{-k_2bt} - e^{-k_1bt}] \\ (30) \quad c_4 = a \left[ 1 + \frac{k_2}{k_1 - k_2} e^{-k_1bt} - \frac{k_1}{k_1 - k_2} e^{-k_2bt} \right] \\ (31) \quad x = a[1 - e^{-k_1bt}] \\ (32) \quad y = a \left[ 1 + \frac{k_2}{k_1 - k_2} e^{-k_1bt} - \frac{k_1}{k_1 - k_2} e^{-k_2bt} \right]. \end{array} \right.$$



## VIII.

### Kinetyka reakcyj sprzężonych.

Klasyczna kinetyka chemiczna wychodziła z dwóch zasad przewodnich, mianowicie z prawa działania mas oraz z t. zw. „zasady koegzystencji“, postulującej niezależność przebiegu jednoczesnych procesów chemicznych, zachodzących w tymże samym układzie. Aczkolwiek pomienione zasady niezawsze wypowiadano wyraźnie i dostatecznie akcentowano, tem niemniej przyjmowano je w milezeniu stale za podstawę rozumowań i wywodów kinetycznych.

Prawo działania mas, stanowi istotnie zasadniczą podstawę całej kinetyki chemicznej. Jakieśmy widzieli, stosuje się do niego przebieg reakcyj tak popędowych, jak i reakcyj katalitycznych oraz autokatalitycznych. Inaczej rzecz się ma z t. zw. zasadą koegzystencji. Wprawdzie słuszność tej zasady została stwierdzona doświadczalnie dla wielu kategorii procesów chemicznych, w szczególności dla reakcyj odwracalnych oraz reakcyj współbieżnych. Traciła ona jednakże swą moc już w stosunku do reakcyj katalitycznych, których mechanizm sprowadzaliśmy do stanów równowagi przejściowej, a jeszcze bardziej w stosunku do reakcyj autokatalitycznych, których tempo było warunkowane powstawaniem katalitycznie czynnych produktów reakcji.

Poza temi procesami znamy jeszcze bardzo liczny dział zjawisk tego rodzaju, jak t. zw. aktywowanie tlenu, jak zjawiska indukcji chemicznej, w których jeden i ten sam czynnik chemiczny, najczęściej tlen gazowy, powoduje dwa równoczesne procesy utleniania, ściśle ze sobą związane i zależne jeden od drugiego.

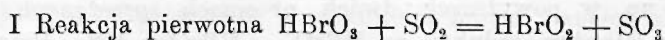
Z punktu widzenia czysto jakościowego, preparatywnego, procesy te badali w szczególności Schönbein w latach 1840—1866,

a następnie Kessler (1861—1863), którym też zawdzięczamy odkrycie całego mnóstwa zjawisk t. zw. aktywowania tlenu, powodowanych różnemi środkami utleniającemi, a okazujących tę wspólną cechę, iż leżące w osnowie tych zjawisk równoległe procesy utleniania, względnie odtleniania, są od siebie zależne, są ściśle ze sobą sprzężone.

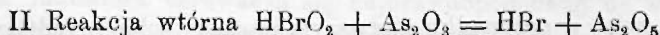
Pierwsze badania kinetyczne nad przebiegiem pomienionych procesów sprzężonych, nie wybiegają poza bieżące stulecie. Ich zaś teorię oraz systematykę opracował R. Luther wraz z N. Szilowem<sup>1)</sup> w r. 1903.

Podana przez nich systematyka ogranicza się do procesów utleniania, względnie odtleniania, obejmując wyłącznie tylko takie układy, w których biorą czynny udział najwyżej trzy różne substancje, pomiędzy którymi zachodzą dwie reakcje. W obu tych reakcjach przyjmuje czynny udział tylko jeden z produktów wyjściowych, zwany aktorem. Co się tyczy samych reakcyj, to jedna z nich przebiega w zasadzie bardzo powoli, druga natomiast w tempie szybkim, przyczem przyspiesza jednocześnie ową reakcję powolną.

Przykładem tego rodzaju procesów sprzężonych jest np. reakcja, zachodząca w wodnych roztworach w układzie wytworzonym przez  $\text{HBrO}_3 + \text{SO}_2 + \text{As}_2\text{O}_3$ .



przebiega szybko, natomiast



zachodzi bardzo powoli.

Jeśli wszakże zmieszać ze sobą wszystkie trzy pomienione substancje, to  $\text{HBrO}_3$  utlenia szybko nie tylko  $\text{SO}_2$ , lecz również i  $\text{As}_2\text{O}_3$ .

Stosownie do tego zwiemy reakcję pierwszą, reakcją pierwotną lub wzbudzającą, — reakcję zaś drugą, reakcją wtórną lub wzbudzoną.

Kwas bromowy, czynny w obu tych reakcjach zowie się według nomenklatury Luther'a aktorem. Dwutlenek siarki przyj-

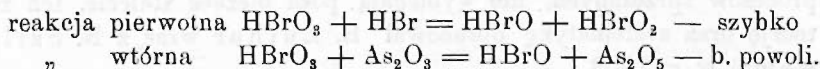
<sup>1)</sup> R. Luther i N. Schilow, Z. physik. Chem. **46**, 777, (1903).



mujący udział w reakcji pierwotnej — induktorem, trójlenek arsenu zaś występujący tylko w reakcji wtórnej — akceptorem.

Reakcja przeto, zachodząca pomiędzy aktorem oraz akceptorem, jest przyspieszana, wzbudzana lub też wymuszona przez reakcję pierwotną pomiędzy aktorem a induktorem.

Inny analogiczny proces sprzężony przedstawia następujący układ reakcyj, zachodzących



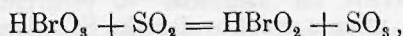
Również i w tym przypadku występuje jako aktor  $\text{HBrO}_3$ , jako induktor  $\text{HBr}$ , jako akceptor zaś ten sam  $\text{As}_2\text{O}_3$ .

Jak widzimy w obu pomienionych procesach sprzężonych występuje ten sam aktor  $\text{HBrO}_3$ . W tejże roli funkcjonuje on jeszcze w wielu innych reakcjach sprzężonych.

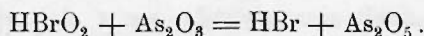
Podobnie rzecz się ma i z innymi aktorami, mianowicie spełniają one rolę czynną nie w jednym, lecz najczęściej w całym szeregu analogicznych procesów sprzężonych.

Pod tym względem przypominają one w pewnej mierze katalizatory grupowe, z którymi mają pewne cechy wspólne. Tak więc aktorami bywają najczęściej środki utleniające lub odtleniające, mogące same występować w różnych stopniach utlenienia. Występujący np. w powyższych dwóch procesach sprzężonych  $\text{HBrO}_3$  ulega z łatwością redukcji na  $\text{HBrO}_2 \rightarrow \text{HBrO} \rightarrow \text{HBr}$ . Na tem też prawdopodobnie polega jego działanie przyspieszające w reakcji utleniania  $\text{As}_2\text{O}_3$ .

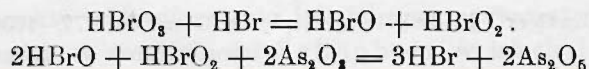
A więc w przypadku pierwszym możemy sobie przedstawić mechanizm utleniania  $\text{As}_2\text{O}_3$  w sposób następujący. Naprzód  $\text{HBrO}_3$  redukuje się dwutlenkiem siarki na  $\text{HBrO}_2$



powstający zaś w tej reakcji  $\text{HBrO}_2$  działa ze swej strony utleniająco na  $\text{As}_2\text{O}_3$

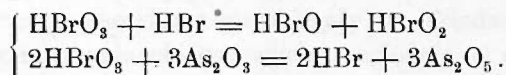


Taki sam mechanizm leży w ośnwie również i drugiego procesu sprzężonego



Luther i Sziłow podają zawiłą, nieco sztuczną i wymuszoną klasyfikację pomienionych reakcyj sprzężonych, uważając te reakcje za całkiem nową kategorię działań chemicznych. Nadto kładą główny nacisk na t. zw. współczynnik indukcyjny, czyli na stosunek rozdziału aktora pomiędzy induktorem a akceptorem. W tym też kierunku obracają się głównie ich badania doświadczalne, skierowane do wyznaczenia owego współczynnika indukcyjnego oraz jego zależności od stosunku induktora do akceptora.

Natomiast przebieg w czasie pomienionych procesów sprzężonych zbadali oni zaledwie w kilku przypadkach. Nieco dokładniej tylko w jednym przypadku, a mianowicie dla reakcji



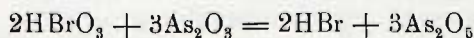
W przypadku tym szybkość reakcji wyrażała się równaniem różniczkowym

$$\frac{dx}{dt} = kx(a - x),$$

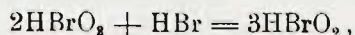
zatem równaniem autokatalizy dodatniej, w którym występowało jako  $(a - x)$  tylko stężenie  $\text{HBrO}_3$ .

Fakt ten, w połączeniu z niektórymi innymi danymi, skłania mnie do wniosku, iż t. zw. reakcje sprzężone w gruncie rzeczy przedstawiają szczególne przypadki reakcyj autokatalitycznych. Przyczem rola induktora sprowadza się najprawdopodobniej do wytwarzania autokatalitycznie czynnego produktu reakcji, względnie do usuwania z obrębu reakcji czynnika hamującego ową reakcję.

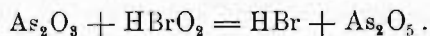
Jestem przekonany, że gdyby zastosowano w powyższej reakcji sprzężonej wyższą temperaturę, to t. zw. reakcja wtórna



przebiegałaby niewątpliwie z uchwytą szybkością, przytem w tempie przyspieszonym, powstający w niej  $\text{HBr}$  redukowałby prawie momentalnie  $\text{HBrO}_3$  na  $\text{HBrO}_2$



który ze swej strony reagowałby bardzo szybko z  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,



Na tem zakończę omawianie t. zw. reakcyj sprzężonych. Wspomniałem zaś o nich w krótkości przeważnie w tym celu, aby wskazać przyszłym pracownikom na owe reakcje sprzężone, jako na skarbnicę tematów dla badań nad kinetyką reakcyj autokatalitycznych.

---

•



## IX.

### Kinetyka reakcyj w układach niejednorodnych.

W dotychczasowych naszych rozważaniach teoretycznych nad kinetyką reakcyj chemicznych przyjmowaliśmy stale w milczeniu, że odnośne procesy chemiczne przebiegały w układach jednorodnych, zatem w mieszaninach gazowych, względnie w ciekłych roztworach. Pomienione założenie, aczkolwiek wyraźnie nie akcentowane, stanowiło uproszczenie konieczne dla tego, by można było wykryć najprostsze prawa ogólne, rządzące przebiegiem w czasie procesów czysto chemicznych.

W przyrodzie, zarówno jak i w praktyce laboratoryjnej oraz fabrycznej, spotykamy się na każdym kroku z bardzo licznym działaniem procesów chemicznych, przebiegających w układach niejednorodnych, zatem pomiędzy gazami i cieczami, gazami i substancjami stałymi, lub pomiędzy cieczami a substancjami stałymi. W procesach tych odgrywają ważną, nieraz decydującą rolę czynniki tego rodzaju, jak charakter i wielkość powierzchni dzielącej poszczególne fazy, jak szybkość dyfuzji substancyj rozpuszczonych, szybkość mieszania cieczy, jak wreszcie własności adsorbcyjne powierzchni substancyj stałych. Innemi słowy wchodzi tutaj w grę cały szereg czynników natury czysto fizycznej, których to czynników dotychczas zupełnie nie uwzględnialiśmy.

Kinetyka reakcyj w układach niejednorodnych znajduje się dotychczas w stadium zaczątkowem swego rozwoju i dziś trudno przewidzieć, w jakim kierunku pójdzie dalszy jej rozwój. Narazie zadawalnia się ona empiryjnem podziałem reakcyj, przebiegających w układach niejednorodnych, na takie, które zachodzą w układach makroskopowo niejednorodnych oraz te, które dokonywają się w układach mikroskopowo niejednorodnych. Jedne zarówno jak i drugie można podzielić na reakcje dyfuzyjne oraz reakcje adsorbcyjne, czyli powierzchniowe. Nieco dokładniej została dotychczas opraco-

wana, tak pod względem teoretycznym jak i doświadczalnym, kinetyka reakcyj dyfuzyjnych w układach makroskopowo niejednorodnych. Stąd też tym to reakcjom dyfuzyjnym zamierzamy poświęcić nieco więcej miejsca.

a) *Kinetyka reakcyj dyfuzyjnych.*

Jeśli substancja stała, np. marmur lub magnez metaliczny rozpuszcza się w cieczy, chemicznie na nią działającej, jak w danym przypadku w kwasach mineralnych lub organicznych, to szybkość tego procesu jest w każdym momencie czasu proporcjonalna z jednej strony do wielkości powierzchni substancji stałej  $P$ , z drugiej zaś strony do każdorazowego stężenia wolnego kwasu  $(a - x)$ , znajdującego się w roztworze. Matematycznie szybkość takiego procesu wyrazi się przeto równaniem różniczkowym

$$(1) \quad \frac{dx}{dt} = kP(a - x),$$

którego całka oznaczona przyjmuje postać

$$(2) \quad k = \frac{1}{Pt} \ln \frac{a}{a - x},$$

jeśli dla  $t = 0$ , przyjąć również  $x = 0$ .

Powyższe równanie szybkości wyprowadzili poraz pierwszy Guldberg i Waage<sup>1)</sup> w r. 1867, następnie niezależnie od nich Hurter<sup>2)</sup>, a wreszcie rodak nasz prof. J. Boguski<sup>3)</sup> w r. 1876, który stwierdził doświadczalnie, że w przypadku rozpuszczania marmuru kararyjskiego w kwasie solnym, szybkość tego procesu dla tej samej powierzchni marmuru wyraża się dosyć dokładnie równaniem różniczkowym

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x),$$

jak to widać z następujących jego danych pomiarowych, przeliczonych według równania

$$k = \frac{1}{49t} \cdot \frac{1}{m} \ln \frac{y_0}{y_t}$$

<sup>1)</sup> M. Guldberg i P. Waage, Etudes s. l. affinités chimiques, Christiania 1867 str. 60.

<sup>2)</sup> Hurter, Chem. News **22**, 193, (1870).

<sup>3)</sup> J. Boguski, Ber. **9**, 1646, (1876).

Tablica 56.

Temp. 20.5—21.0°.

$t$ minut	$y_0$	$y_1$	$\frac{73}{44} kM^*$
5	7.828	6.334	0.0184
5	7.828	6.433	170
10	7.828	5.157	181
2	17.228	15.912	172
2	15.912	14.647	179
4	17.228	14.647	176
2	14.649	13.482	180
6	17.228	13.482	177
1	21.535	20.484	178
2	20.984	18.544	185
2	24.980	23.006	178
2	23.006	21.116	180
2	22.916	21.150	174
średnia arytmetyczna			= 0.0178

Wobec znacznych wahań temperatury, przewyższających pół stopnia, zarówno jak wobec zastosowanej metodyki doświadczalnej, polegającej na tem, iż odważone płytki marmurup ogrzawano na pewien przeciąg czasu do badanego roztworu, poczem szybko je wyjmowano, suszono i ponownie ważono, celem oznaczenia ubytku na wadze, odpowiadającego przyrostom  $x$ , — otrzymane przez Boguskiego wartości liczbowe na  $k$  należy uważać za dostatecznie stałe.

W 20 lat później zapoczątkowali Noyes i Whitney<sup>1)</sup> badania szybkości procesu rozpuszczania substancyj stałych w cieczach obojętnych, w szczególności w wodzie czystej i doszli do wniosku, iż szybkość tych procesów wyraża się ogólnie równaniem różniczkowym kształtu

$$\frac{dc}{dt} = k \cdot P(c_0 - c),$$

w którym  $P$  oznacza powierzchnię danej substancji stałej,  $c_0$  — stę-

\*  $M$  oznacza moduł log.

<sup>1)</sup> A. Noyes i Whitney, Z. physik. Chem. **23**, 689 (1897).



zenie tejże substancji w roztworze nasyconym,  $c$  zaś — stężenie po upływie czasu  $t$ . Szybkość zatem rozpuszczania jest wprost proporcjonalna do wielkości powierzchni oraz do różnicy stężeń ( $c_0 - c$ ). Równanie to odtwarzało bardzo dobrze dane pomiarowe w przypadku, gdy badany roztwór mieszano ze stałą szybkością.

Opierając się na tych danych doświadczalnych Noyes i Whitney postawili hipotezę, że w ciekłej warstwie powierzchniowej, oddzielającej kryształ od roztworu, istnieje stale stan nasycenia cieczy substancją stałą, że przeto obserwowana szybkość rozpuszczania pomienionej substancji stałej w wodzie, jest warunkowana wyłącznie tylko szybkością dyfuzji tej substancji przez warstwę powierzchniową do wnętrza roztworu. Zwiększając szybkość mieszania roztworu, zmniejszamy grubość warstwy powierzchniowej, przylegającej do kryształu, a tem samem zmniejszamy drogę dyfuzyjną.

Nernst<sup>1)</sup> rozwinął i uogólnił powyższą hipotezę, przyjmując ją za podstawę teoretycznego traktowania wszelkich reakcyj, przebiegających w układach niejednorodnych. Mianowicie uczynił on założenie zasadnicze, według którego na powierzchni zetknięcia się dwóch różnych faz ma wytwarzać się równowaga z szybkością bardzo wielką, praktycznie rzeczy biorąc, z szybkością nieskończenie wielką.

Założenie to uzasadnia on teoretycznie w sposób następujący. Gdyby pomieniona równowaga ustalała się nie nieskończenie szybko, wówczas w nieskończenie bliskich punktach zetknięcia się dwóch faz musiałyby istnieć znaczne różnice potencjału chemicznego, któreby spowodowały wytworzenie się nieskończenie wielkich sił, a tem samem i nieskończenie wielkich szybkości. To znaczy, że na powierzchni zetknięcia, posiadającej grubość o wymiarach tego samego rzędu co i sfery działania sił drobinowych, szybkość działań chemicznych musi być w każdym razie bardzo wielką, niedostępną dla pomiarów bezpośrednich.

Jeśli przeto reakcje chemiczne, zachodzące w układach niejednorodnych, wymagają dla swego dokonania dłuższych okresów czasu, to w myśl powyższego założenia, ten ich przebieg w czasie jest zależny wyłącznie tylko od szybkości dyfuzji, regulującej tempo działań chemicznych. W szczególności dotyczy to procesów rozpuszczania ciał stałych w cieczach, zarówno chemicznie czynnych, jak i nieczynnych.

<sup>1)</sup> Nernst, Z. physik. Chem. **47**, 52 (1904).

Jeśli mianowicie mieszać ciecz dostatecznie intensywnie z szybkością jednostajną, tak aby skład cieczy był zupełnie jednorodny w całej jej masie, a na powierzchni ciała wytworzyła się warstwa rozdzielająca o stałej grubości  $\Delta$ , w której przebiega proces dyfuzji, to w warunkach tych szybkość rozpuszczania wyrazi się wzorem

$$\frac{dx}{dt} = P \cdot \frac{D}{\Delta} \cdot (a - x),$$

w którym  $P$  — oznacza wielkość powierzchni ciała stałego,  $\Delta$  — grubość warstwy rozdzielającej,  $D$  — współczynnik szybkości dyfuzji,  $a - x$  zaś każdorazowe stężenie chemicznie czynnego składnika cieczy, względnie  $a - x = c_0 - c_t$  stanowi różnicę każdorazowego stężenia roztworu od stężenia roztworu nasyconego.

Dla stałej szybkości mieszania cieczy wyrażenie

$$\frac{D}{\Delta} = k$$

przedstawia wielkość stałą. Jeśli przeto z pomiarów szybkości rozpuszczania przy danym sposobie i szybkości mieszania wyznaczyć grubość warstwy rozdzielającej, wówczas można wyrażać stałą szybkości  $k$  w jednostkach bezwzględnych.

Słuszność wniosków powyższych Nernsta stwierdził jego uczeń E. Brunner<sup>1)</sup>. Mianowicie z pomiarów nad szybkością rozpuszczania różnych substancyj, zarówno w czystej wodzie, jak i w wodnych roztworach kwasów, otrzymał on na grubość warstwy dzielącej wartości w granicach od 0.020 do 0.050 mm, a następnie w myśl powyższej teorii stwierdził, że szybkość rozpuszczania nie zależy od natury substancji stałej. Tak np. w roztworach kwasu benzoësowego rozpuszczał się z tą samą szybkością magnez metaliczny, jak i zasadowy węglan magnezu. W roztworach kwasu solnego rozpuszczał się jednakowo szybko magnez, magnezja biała i nieco szybciej marmur (40%).

Z drugiej strony magnezja rozpuszczała się szybciej w roztworach kwasu octowego, aniżeli w roztworach kwasu benzoësowego, aczkolwiek ten ostatni przedstawia kwas przeszło trzy razy silniejszy od kwasu octowego. Natomiast współczynnik dyfuzji kwasu octowego jest znacznie większy od współczynnika dyfuzji kwasu benzoësowego.

<sup>1)</sup> E. Brunner, Z. physik. Chem. **47**, 56 (1904).



Do analogicznych wyników, mianowicie, że szybkość rozpuszczania jest warunkowana wyłącznie tylko szybkością dyfuzji, doszli również i inni badacze, jak np. Name, Haymann, Bruner i Tołłoczko. Za słuszością tego wniosku przemawia nadto i ta okoliczność, że szybkość rozpuszczania, w przeciwstawieniu do procesów chemicznych w układach jednorodnych, zmienia się bardzo mało wraz z temperaturą. Mianowicie jej współczynnik termiczny jest podobnie, jak i współczynnik termiczny dyfuzji, niewiele co większy od jedności, podczas gdy współczynnik termiczny reakcji czysto chemicznych wynosi przeważnie 2 do 3.

Wobec tego, względem reakcji dyfuzyjnych w układach niejednorodnych tracą swą wartość i zastosowanie wszelkie uprzednie wywody, dotyczące rzędu czyli stopnia równań szybkości.

#### b) *Kinetyka reakcji adsorbcyjnych.*

Drugą kategorię reakcji w układach niejednorodnych stanowią t. zw. reakcje adsorbcyjne, czyli reakcje ściennie, t. j. procesy chemiczne, przebiegające w warstwie adsorbcyjnej, wytwarzającej się na powierzchni substancji stałych. Są to przeważnie reakcje w układach gazowych, przebiegające z uchwytą szybkością tylko w obecności t. zw. substancji kontaktowych.

Aczkolwiek w kierunku poznania kinetyki tych procesów dokonano bardzo licznych badań doświadczalnych, to jednak badania te nie doprowadziły dotychczas do wykrycia prawidłowości ogólnych. O niektórych tego rodzaju procesach kontaktowych wspominaliśmy przy omawianiu reakcji autokatalitycznych, przytaczając je dla ilustracji odpowiednich równań szybkości.

---



## Zakończenie.

W ten sposób zakończylibyśmy omawianie kinetyki formalnej, czyli omawianie wpływu stężenia substancyj reagujących, na szybkość zachodzących pomiędzy temi substancjami procesów chemicznych.

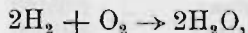
Stężenie wszakże substancyj reagujących, to tylko jeden z czynników, warunkujących ich tempo. Naogół bowiem szybkość procesów chemicznych można uważać jako wypadkową stosunku popędowych sił chemicznych do przeciwstawiających się tym siłom oporów chemicznych

$$\text{szybkość reakcji} = K \cdot \frac{\text{siły popędowe}}{\text{opory chemiczne}}$$

Wszelkie przeto czynniki, zarówno natury chemicznej, jak i natury fizycznej, które w jakikolwiek sposób zmieniają bądźto popędowe siły chemiczne danych procesów, bądź też przeciwstawiające się tym siłom opory, muszą z natury rzeczy wpływać i na szybkość owych procesów.

Stężenie substancyj reagujących wpływało na wielkość potencjałów chemicznych tych substancyj, wpływało na wielkość różnicy pomienionych potencjałów, — a tem samem decydowało przedewszystkiem o wielkości popędowych sił chemicznych. Ale prócz stężenia również i temperatura wpływa bardzo silnie na wielkość potencjałów chemicznych, a zatem i na wielkości sił popędowych. To też wraz ze wzrostem temperatury wzrasta gwałtownie szybkość wszelkich procesów chemicznych. Podniesienie temperatury o 10° przeciętnie podwaja, względnie potraja szybkość przeważnej części reakcyj chemicznych.

Jak zaś wydatnym jest ten wpływ temperatury wystarczy przytoczyć, że reakcja powstawania wody z wodoru i tlenu



która według pomiarów Wiktora Meyer'a osiąga w temperaturze

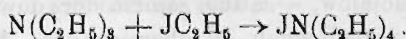
518° stopień przemiany 0·6 czyli 60% po upływie  $\frac{1}{2}$  godziny, osiągałaby tenże sam stopień przemiany w temperaturach wyższych i niższych po upływie następujących okresów czasu

w temperaturze 718° po upływie		0·00172 sekund
618°	" "	1·76 "
518°	" "	0·5 godzin
418°	" "	21·3 dni
318°	" "	59·8 lat
218°	" "	61240 "
118°	" "	62700000 "
18°	" "	6421000000 "

Inne czynniki fizyczne, jak np. natura środowiska, natura rozpuszczalnika, zdają się wpływać przeważnie na wielkość oporów, przeciwstawiających się działaniu sił chemicznych.

Naogół ten wpływ środowiska na szybkość procesów chemicznych jest nieporównanie mniejszy od wpływu temperatury. W pewnych przypadkach bywa on jednak bardzo znaczny. I tak wiadome jest z chemii nieorganicznej oraz organicznej, iż wiele reakcji chemicznych, przebiegających w wodnych roztworach z szybkością nieuchwytnie wielką, jak np. wszelkie reakcje jonowe, — przebiega w rozpuszczalnikach organicznych, albo powoli, albo też z szybkościami nieuchwytnie małymi.

Dla ilustracji tego wpływu natury środowiska (rozpuszczalnika) na szybkość procesów chemicznych, przytoczę tu kilka danych liczbowych, wyjętych z badań Menszutkin'a nad szybkością przyłączenia jodku etylu do trójetyloaminy, czyli nad szybkością reakcji



Tablica 57.

Temp. 100°.

Rozpuszczalnik	k	DE <sup>1)</sup>
heksan	0·00018	1·86
heptan	0·00023	—
ksylen	0·00287	2·57
benzen	0·00584	2·26
octan etylu	0·02230	5·85
alkohol izobutyloowy	0·02580	6·1
" etylowy	0·03660	21·7
" metylowy	0·05160	32·5
" benzylowy	0·13300	10·6

<sup>1)</sup> DE — Stała dielektryczna.

Jak widać z powyższego zestawienia, pomieniona reakcja przebiega w alkoholu benzylovym prawie 740 razy szybciej, aniżeli w heksanie.

Otóż celem zaokrąglenia obrazu kinetyki chemicznej należałoby nam jeszcze omówić szczegółowo wpływ środowiska, ciśnienia oraz temperatury na szybkość reakcyj chemicznych. Dalej w związku z tem kinetykę reakcyj adiabatycznych i wybuchowych. A wreszcie zależność szybkości reakcyj analogicznych od budowy chemicznej substancyj reagujących.

Wobec zupełnego braku jakichkolwiek systematycznych prac monograficznych w tym kierunku, samo zebranie i jakie takie usystematyzowanie materiału doświadczalnego, rozproszonego w licznych rozprawach oryginalnych, wymagałoby dużej pracy i znacznego wysiłku. Na zakończenie nadmienimy, że jeżeli przyszły rozwój kinetyki chemicznej ma się posuwać w dwóch kierunkach: dalszego gromadzenia materiału doświadczalnego oraz ustalenia metodyki prowadzenia badań i analizy osiągniętych wyników, to praca niniejsza może być uważana za jeden z nielicznych dotąd przyczynków, mających na celu opracowanie takiej metodyki.

---