

948

PROF. DR. JAN ZAWIDZKI

KINETYKA CHEMICZNA

WYDANIE POŚMIERTNE POD REDAKCJĄ PROFESORA DR.
W. ŚWIĘTOSŁAWSKIEGO, PRZY UDZIALE INŻ. J. G. ZAWIDZKIEGO.

WYDANE PRZEZ KOMITET UCZCZENIA PAMIĘCI
PROF. JANA ZAWIDZKIEGO. ——— WARSZAWA 1931.



Dr. Jan Jauritz -

PROF. DR. JAN ZAWIDZKI

KINETYKA CHEMICZNA



WYDANIE POŚMIERTNE POD REDAKCJĄ PROFESORA DR.
W. ŚWIĘTOSŁAWSKIEGO, PRZY UDZIALE INŻ. J. G. ZAWIDZKIEGO.

WYDANE PRZEZ KOMITET UCZCZENIA PAMIĘCI
PROF. JANA ZAWIDZKIEGO. ——— WARSZAWA 1931.

Libr. 82/M/82 III



948

WYDANO Z ZASIŁKU: POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO, KASY IM. MIANOWSKIEGO, AKADEMJI NAUK TECHNICZNYCH, ZWIĄZKU FILISTRÓW KORPORACJI „ARKONJA“, SENATU POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ, WYDZIAŁU CHEMICZNEGO POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ, CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO, STOWARZYSZENIA WYCHOWAŃCÓW BYŁEJ SZKOŁY REALNEJ.

DZIEŁO NINIEJSZE WYDANE JEST STARANIEM
„KOMITETU UCZCZENIA PAMIĘCI PROFESORA J. W.
ZAWIDZKIEGO“. W SKŁAD KOMITETU WCHODZĄ
PRZEDSTAWICIELE NASTĘPUJĄCYCH ORGANIZA-
CYJ: REKTOR I SENAT POLITECHNIKI WARSZAW-
SKIEJ, WYDZIAŁ CHEMICZNY POLITECHNIKI WAR-
SZAWSKIEJ, POLSKIE TOWARZYSTWO CHEMICZNE,
AKADEMJA NAUK TECHNICZNYCH, CHEMICZNY
INSTYTUT BADAWCZY, TOWARZYSTWO NAUKOWE
WARSZAWSKIE, KASA IM. MIANOWSKIEGO, POLSKIE
TOWARZYSTWO FIZYCZNE, POLSKIE TOWARZY-
STWO PRZYRODNIKÓW IM. KOPERNIKA, TOWARZY-
STWO BIBLIJOFILÓW POLSKICH, STOWARZYSZENIE
WYCHOWAŃCÓW BYŁEJ SZKOŁY REALNEJ, ZWIĄ-
ZEK FILISTRÓW I KORPORACJA „ARKONJA“, ZWIĄ-
ZEK FILISTRÓW POLSKIEGO AKADEMICKIEGO STO-
WARZYSZENIA NAUKOWEGO „UNITAS“ W LIPSKU.

PRZEDMOWA.

We wstępie do wykładów kinetyki chemicznej ś p. prof. J. Zawidzki wypowiedział swój pogląd na ustosunkowanie się badaczy do ogromu wiedzy współczesnej. Zdaniem Zawidzkiego każdy uczony powinien obrać jedną jakąś ścisłą specjalność i opracowaniu tego działu oddać się całkowicie. Zawidzki pozostał wierny tej zasadzie. Obrawszy badania kinetyczne za swą specjalność, pracował w tej dziedzinie wytrwale przez lat szesnaście. Dzięki jednak swym uzdolnieniom i swej głębokiej wiedzy Zawidzki potrafił ze specjalności tej stworzyć rozległą dziedzinę badań metodycznych i przez to rozwinąć i pogłębić znacznie wiedzę o przebiegu reakcyj chemicznych. Rozumiejąc znaczenie usystematyzowania materiału i doniosłość zastosowań metodyki przezeń opracowanej, Zawidzki nosił się z zamiarem napisania poważnej monografji z zakresu kinetyki chemicznej. Wielu z nas miało nadzieję, że dzieło to ukaże się w druku w trzydziestą rocznicę działalności naukowej Zawidzkiego w r. 1930, na co sam uczony zdawał się chętnie godzić. Niestety śmierć zabrała nam go przedwcześnie. Zamiast obszernej i na szeroką skalę zakresłonej monografji Zawidzki pozostawił po sobie wykłady „Kinetyki chemicznej“, wygłoszone w roku 1917 w Krakowie. Wykłady te, w czasie późniejszym częściowo dopełnione, stanowią skrót prac i myśli autora w tej dziedzinie. „Komitet uczczenia pamięci J. Zawidzkiego“ postanowił wydać cenną tę pracę, chcąc w ten sposób utrwalić w piśmiennictwie polskim imię wybitnego badacza.

Ostateczne przygotowanie rękopisu do druku zostało powierzone synowi zmarłego inż. chem. J. G. Zawidzkiemu. Ogólną redakcję powierzono mnie. Usiłowaliśmy zachować w całości nie tylko układ i materiał faktyczny, ale niektóre swoiste wyrażenia, tak charakterystyczne w mowie i piśmie Zawidzkiego.

VI

Kinetykę chemiczną zakończyliśmy uzupełnieniami dając krótki zarys prac, ogłoszonych drukiem już po śmierci ich autora. Poza tem w uzupełnieniach daliśmy dalsze rozwinięcie myśli, rzuconych przez Zawidzkiego na kilka tygodni przed jego śmiercią.

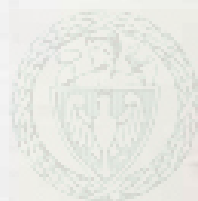
Możemy twierdzić śmiało, że w żadnej monografii zagranicznej niema czytelnik tak usystematyzowanego i pełnego wykładu podstaw i metodyki badań kinetycznych, jak w dziele tem, które Komitet uczczenia pamięci J. Zawidzkiego oddaje do rąk czytelnika polskiego.

Warszawa, luty 1931 roku.

Wojciech Świętosławski.

Spis treści.

	Str.
I. Wstęp historyczny.	
Pierwsze obserwacje	1
Odkrycie zasadniczego prawa szybkości reakcyj chemicznych przez Wilhelmy'ego	2
Badania Berthelot'a i Péan de Saint Gilles'a, Harcourt'a i Es'son'a, Guldberg'a i Waage'go oraz Lemoine'a	4
Kinetyka klasyczna van't Hoff'a	8
Nowe pojęcia wprowadzone do kinetyki chemicznej przez Ostwald'a	12
II. Kinetyka reakcyj popędowych jednokierunkowych.	
Wstęp	19
Reakcje jednodrobinowe	21
Reakcje dwudrobinowe.	27
Reakcje trójdrobinowe	30
Pojęcie stężenia względnego oraz jego zastosowanie w kinetyce chemicznej	34
Reakcje jednodrobinowe	37
Reakcje dwudrobinowe	39
Reakcje trójdrobinowe	41
Metody oznaczania rzędu reakcyj popędowych	44
Metodyka eksperymentalna badań kinetycznych	51
Widoki dla dalszych prac badawczych	53
III. Kinetyka reakcyj popędowych odwracalnych.	
Wstęp	55
Podział równań szybkości reakcyj odwracalnych	59
Reakcje odwracalne rzędów jednorodnych	61
Reakcje odwracalne rzędów niejednorodnych	67
IV. Kinetyka reakcyj katalitycznych.	
Wstęp	70
Matematyczne sformułowanie działań katalitycznych	71
Istota działań katalitycznych	77
Mechanizm drobinowo-kinetyczny reakcyj katalitycznych	78
Teorja katalizy przez reakcje pośrednie	79
Teorja katalizy przez stany równowagi przejściowej	83
Kataliza reakcyj odwracalnych	89
Metodyka badań doświadczalnych reakcyj katalitycznych	93



	Str.
V. Kinetyka reakcyj autokatalitycznych.	
Wstęp	97
Teoria kinetyczna działań autokatalitycznych	98
Ogólna systematyka reakcyj autokatalitycznych	102
Reakcje autokatalityczne typu pierwszego	105
Reakcje autokatalityczne typu drugiego	132
Reakcje autokatalityczne typu trzeciego	155
Reakcje autokatalityczne typu czwartego	159
Reakcje autokatalityczne typu piątego	178
Reakcje autokatalityczne typu szóstego	179
Reakcje autokatalityczne typu siódmego	184
Reakcje autokatalityczne typu ósmego	185
Szybkości początkowe i końcowe reakcyj autokatalitycznych	194
Rząd równań szybkości jako cecha kinetyczna	196
Podporządkowanie wpływów autokatalitycznych pod prawo działania mas	200
Metodyka badań doświadczalnych reakcyj autokatalitycznych	201
VI. Kinetyka reakcyj współczesnych	205
VII. Kinetyka reakcyj następnych	208
VIII. Kinetyka reakcyj sprzężonych	214
IX. Kinetyka reakcyj w układach niejednorodnych	219
Zakończenie	225
Uzupełnienia.	
Badania J. Zawidzkiego nad nowem przekształceniem równań w kinetyce chemicznej	228
Dalsze rozwinięcie przekształconych równań J. Zawidzkiego	234
Równania różniczkowe kinetyki klasycznej	236
Równania różniczkowe o typie bardziej złożonym	241
Zastosowanie praktyczne równań zredukowanych	245
Wskazówki praktyczne wykonywania badań kinetycznych	248
Spis autorów	250
Skorowidz	252

I.

Wstęp historyczny.

1. **Pierwsze obserwacje.** Jak każde zjawisko przyrodzone, tak samo i każdy proces chemiczny wymaga pewnego czasu dla swego dokonania. Zależnie od natury działających na się substancyj zarówno jak i od warunków, w jakich przebiega dany proces chemiczny, wymagany przezeń czas może się mierzyć ułamkami sekundy, godzinami, dniami, latami lub całymi tysiącoleciami.

Prawa, według których dokonywa się ów przebieg procesów chemicznych w czasie, zostały wykryte i częściowo poznane dopiero w drugiej połowie XIX-go stulecia. Pierwsze wszakże obserwacje oraz rozważania teoretyczne nad szybkością reakcyj chemicznych sięgają końca XVIII-go stulecia.

Niemiecki chemik C. F. Wenzel (1740—1793)¹⁾ był niewątpliwie jednym z pierwszych, którzy zwrócili baczniejszą uwagę na przebieg procesów chemicznych w czasie. W znanem swem dziele „Die Lehre von der chemischen Verwandtschaft der Körper“²⁾ mówi on o szybkości rozpuszczania się metali w kwasach, i aczkolwiek nie przytacza żadnych danych doświadczalnych bądź własnych, bądź też cudzych, to jednakże powołuje się na rzekome doświadczenia, z których wyprowadza pewne wnioski ogólnie co do powinowactwa metali względem kwasów. Mianowicie wyraża się on w tym względzie w sposób następujący: „wynika stąd, że im szybciej wspólny rozpuszczalnik łączy się z daną substancją, tem większy musi być sto-

¹⁾ Karl Friedrich Wenzel (1740—1793), początkowo czeladnik introligatorski, później lekarz okrętowy w służbie holenderskiej, odbył następnie studia uniwersyteckie w Lipsku, poczem został chemikiem w służbie Kurfürstów saskich, ostatecznie zaś (1786) chemikiem w fabryce porcelany w Meissen (Miśni).

²⁾ C. F. Wenzel, *Lehre von der Verwendtschaft der Körper*. Dresden r. 1777, str. 28, 30.

pień jego powinowactwa, skąd prawo: powinowactwo ciał do wspólnego rozpuszczalnika jest odwrotnie proporcjonalne do czasu rozpuszczania“.

Nadto w temże samem dziele formułuje on poraz pierwszy prawo działania mas mówiąc, że: „gdy dany kwas rozpuszcza w ciągu godziny drachmę cynku lub drachmę miedzi, to kwas o dwa razy mniejszem stężeniu potrzebuje na ten cel dwie godziny zakładając, że powierzchnia metalu oraz temperatura pozostaną w obu przypadkach jednakowe“.

Analogiczne myśli i poglądy rozwinął nieco później Cl. Berthollet w sławnym swem dziele „Statique chimique“¹⁾. Między innemi zaznacza on, że procesy chemiczne przebiegają naogół tem szybciej, im większe są siły przyjmujące w nich udział. Zarazem akcentuje on, iż skutkiem samego przebiegu jakiegokolwiek procesu chemicznego wytwarzają się czynniki hamujące ów proces i to tem silniej, im bardziej zbliża się on ku swemu końcowi, z zanikiem bowiem substancyj działających zmniejsza się również i ich energja.

Przebieg procesów chemicznych w czasie upodabnia Berthollet do zjawiska wyrównywania różnic temperatur pomiędzy ciałami o różnym stopniu ciepłoty, przyczem powołuje się w tym względzie na newtonowskie prawo wyrównywania temperatur, według którego przepływ ciepła z jednego ciała do drugiego jest w każdym momencie czasu proporcjonalny do istniejących różnic temperatur.

W tem powołaniu się na prawo Newton'a mamy do czynienia z pewnego rodzaju przeczuciem instynktownem rzeczywistych stosunków, co do których Berthollet nie posiadał koniecznych danych faktycznych, albowiem nie czynił w tym kierunku żadnych pomiarów.

2. Odkrycie zasadniczego prawa szybkości reakcyj chemicznych przez Wilhelmy'ego. Od czasu pomienionych pierwszych obserwacyj i rozważań Wenzel'a oraz Berthollet'a nad szybkością reakcyj chemicznych upłynęło przeszło pół wieku, w ciągu którego to okresu czasu chemicy, zajęci rozwinięciem daltonowskiej teorii atomowej, oraz jej zastosowaniami zwłaszcza w dziedzinie związków organicznych, nie zwracali baczniejszej uwagi na stronę fizyczną zjawisk chemicznych, a tem samem i na szybkość ich prze-

¹⁾ Cl. Berthollet, *Essai de statique chimique*. Paris 1803, t. 1, str. 409.

biegu. Dopiero w r. 1850 ogłosił mało znany fizyk niemiecki Ludwik Wilhelmy¹⁾ rozprawę pod tytułem: „Ueber das Gesetz nach welchem die Einwirkung der Säuren auf den Rohrzucker stattfindet“²⁾, w której poraz pierwszy wprowadził do nauki pojęcie szybkości przemian chemicznych, definiując szybkość reakcyj jako stosunek zmiany stężenia do okresu czasu, w którym ta zmiana zachodzi. Również sformułował on teoretycznie, a zarazem sprawdził doświadczalnie zasadnicze prawo szybkości reakcyj chemicznych.

Badając systematycznie wpływ natury i ilości kwasów, zarówno jak wpływ ilości cukru oraz temperatury na przebieg pomienionego procesu inwersji cukru trzcinowego w czasie, doszedł Wilhelmy do sformułowania prawa działania mas w tej formie, iż ilość cukru, ulegająca przemianie w danym momencie czasu, jest wprost proporcjonalna do ilości cukru nieprzemienionego.

Stwierdziwszy, że w rozpatrywanym procesie chemicznym kwasy nie zostają zużytkowane, zatem w rzeczywistości nie biorą w nim czynnego udziału, dochodzi on do wniosku, iż tempo przemiany cukru trzcinowego w wodnych roztworach zależy wyłącznie tylko od jego każdorazowego stężenia. Fakt ten sformułował i wyraził on matematycznie w sposób następujący: „Niechaj dz oznacza ubytek cukru trzcinowego w czasie dt , to szybkość tego ubytku wyrazi się wzorem

$$-\frac{dz}{dt} = MZS,$$

w którym M — oznacza przeciętną ilość cukru ulegającą przemianie w jednostce czasu pod wpływem jednostkowego stężenia kwasu, zaś Z — oznacza początkową ilość cukru, a S ilość dodanego kwasu.

Równanie to daje przez scałkowanie

$$\ln Z = - \int_0^t MS dt,$$

a że uprzednio stwierdzono niezmiennosć S , zaś niezależność M od Z i od t udowodniła dalsze doświadczenia, przeto

$$\ln Z = - MSt + \text{const.}$$

¹⁾ Ludwik Wilhelmy (1812—1864) urodzony w Pomeranii był w latach 1849—54 prywatnym docentem uniwersytetu heidelberskiego.

²⁾ L. Wilhelmy, Pogg. Ann. 81, 413 (1850); przedruk w Ostwalds Klassiker der exacten Wissenschaften, Nr 29. Leipzig 1891.

Dla $t = 0$, $Z = Z_0$, zatem

$$\ln Z_0 - \ln Z = MS \cdot t^a.$$

W ten sposób został poraz pierwszy sformułowany w sposób ściśle matematyczny przebieg procesów chemicznych w czasie. Późniejsze badania sprawdziły słuszność przewidywań Wilhelmy'ego co do ogólności powyższego sposobu formułowania szybkości reakcji, stwierdzając zarazem, iż podane przezeń równanie różniczkowe odzwierciedla dokładnie przebieg procesów jednodrobinowych pierwszego rzędu.

Pomieniona praca Wilhelmy'ego, uważana dziś za podstawową dla całej kinetyki chemicznej, swego czasu uszła zupełnie uwadze chemików do tego stopnia, że późniejsi badacze na tem polu jak np. Berthelot, Harcourt i Esson, Guldberg i Waage, Boguski, Lemoine i inni zupełnie o niej nie wspominają. Dopiero w r. 1884 wydobył ją prof. Ostwald¹⁾ z kurzu zapomnienia, podnosząc jej zasadnicze znaczenie teoretyczne.

3. Badania Berthelota i Péan de Saint Gilles'a, Harcourta i Esson'a, Guldberga i Waage'go, oraz Lemoine'a. Zupełnie niezależnie od Wilhelmy'ego próbował Marcelin Berthelot²⁾ sformułować w r. 1862 matematycznie szybkość przebiegu procesów chemicznych w czasie, w swych klasycznych „Recherches sur l'affinité chimique“, wykonanych wspólnie z Péan de Saint Gilles'em. Aczkolwiek nie udało mu się pomyślnie rozwiązać tego zadania, przeważnie skutkiem złożoności badanego procesu esteryfikacji, to jednak przyjęte przezeń założenie zasadnicze orzekające, iż ilość estru powstającego jest w każdym momencie czasu proporcjonalna do iloczynu działających na się substancyj, a odwrotnie proporcjonalna do zajmowanej przez te substancje przestrzeni, okazało się słusznem i prawdziwem. Tylko sposób zastosowania tej zasady do badanego procesu esteryfikacji, przyjmowanego niesłusznie za jednokierunkowy, był błędny, wobec czego nie mógł dać wyników dodatnich.

W lat kilka po ukazaniu się pomienionej pracy Berthelota

¹⁾ W. Ostwald, J. prakt. Chem. [2] **29**, 385 (1884).

²⁾ M. Berthelot et Péan de St. Gilles, Ann. Chim. phys. [3] **65**, 385 (1862); **68**, 225 (1863); Untersuchungen über die Affinität w Ostwalds Klassiker Leipzig r. 1910, str. 242.

(1866) podjęli dwaj angielscy uczeni Harcourt i Esson¹⁾, pierwszy chemik, drugi matematyk, ponowną próbę zbudowania ogólnej teorii matematycznej szybkości reakcyj chemicznych.

Zasadnicze swe rozumowanie sformułowali oni²⁾ w sposób następujący:

„Najprostszy przypadek izotermicznej przemiany chemicznej zachodzi wówczas, gdy w danym układzie ulega przemianie jedna jedyna substancja, wobec stałej ilości drugiej substancji. Tego rodzaju warunek daje się osiągnąć w praktyce w ten sposób, iż ową drugą substancję stosujemy w dostatecznie wielkim nadmiarze...

„Bezpośrednie pomiary szybkości wykazały, że w tych warunkach pozostałość $(a - x)$ substancji ulegającej przemianie zależy od czasu t trwania tejże przemiany w sposób wyrażony równaniem

$$(1) \quad a - x = a e^{-kt},$$

w którym a — oznacza początkowe stężenie danej substancji, zaś k — pewien stały współczynnik liczbowy. Różniczkując powyższe równanie, otrzymujemy

$$(2) \quad -\frac{d(a - x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k(a - x),$$

w którym to wyrażeniu $-\frac{d(a - x)}{dt}$ wyraża szybkość danej przemiany w momencie t , gdy stężenie pierwotnej substancji wynosi $(a - x)$. To ostatnie równanie wyraża prawo, że szybkość przemiany chemicznej jest wprost proporcjonalna do ilości substancji, ulegającej tej przemianie.

„Stała k wyraża ułamek substancji, ulegający przemianie w jednostce czasu; wielkość tego ułamka zależy zarówno od natury składników układu, jak niemniej od jego stanu fizycznego, zwłaszcza od jego temperatury, gęstości itp....

„Dalszy (bardziej skomplikowany) przypadek będziemy mieli wówczas, gdy dana reakcja chemiczna przebiega pomiędzy dwiema substancjami, z których żadna nie występuje w nadmiarze. Wycho-
dząc z wyprowadzonego uprzednio ogólnego prawa przebiegu działań

¹⁾ V. Harcourt and W. Esson, On the Laws of Connexion between the Conditions of a Chemical Change and its Amount. (London philos. Trans **156**, I, 193 (1866); **157**, I, 117 (1867).

²⁾ Cytuję według dzieła G. Lemoine'a, Etudes sur les équilibres chimiques. Paris 1881 p. 199.

chemicznych, orzekającego, że szybkość przemiany każdej poszczególnej substancji jest proporcjonalna do jej każdorazowej ilości, dochodzimy do wniosku, że wynikowa szybkość przemiany winna być proporcjonalna do iloczynu stężeń obu zmiennych składników. Jeśli przeto oznaczmy przez a i b równoważnikowe ilości obu substancji, występujących w układzie na początku reakcji, przez x ilość każdej z nich, znikającą po upływie czasu t , zaś przez $(a - x)$ oraz $(b - x)$ niezmiennione ilości obu substratów reakcji po upływie tegoż samego czasu, to szybkość danej przemiany wyrazi się równaniem różniczkowym

$$(3) \quad \frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x),$$

którego całka ma postać

$$(4) \quad \ln\left(1 - \frac{x}{a}\right) - \ln\left(1 - \frac{x}{b}\right) = k(a - b)t.$$

„Jeśli obie substancje reagujące występują w układzie w ilościach równoważnikowych, czyli gdy $a = b$, to równanie (3) będzie brzmiało

$$(5) \quad \frac{dx}{dt} = k(a - x)^2,$$

a jego całka

$$(6) \quad x = a \frac{k a t}{1 + k a t} {}^{u1)}$$

W przytoczonych powyżej zdaniach sformułowali Harcourt i Esson ogólną teorię matematyczną szybkości reakcyj chemicznych w tej postaci, w jakiej się ona dotychczas utrzymała. Stąd też, wbrew opinii prof. Ostwald'a oraz wielu innych fizyko-chemików niemieckich, przemileczających zasługi Harcourt'a i Esson'a, a wysuwających na pierwszy plan pracę Wilhelmy'ego, należy uważać pomienionych badaczy angielskich za właściwych twórców kinetyki chemicznej.

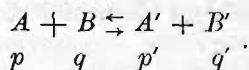
Wywody teoretyczne Harcourt'a i Esson'a uzupełnili niebawem (1867) dwaj norwescy uczeni Guldberg i Waage²⁾, sto-

¹⁾ W powyższym ustępie, wziętym z pracy Harcourt'a i Esson'a, zmieniono w przytoczonych wzorach matematycznych oznaczenia poszczególnych wielkości na obecnie używane.

²⁾ C. M. Guldberg et P. Waage, *Etudes sur les affinités chimiques*, Christiania 1867.

sując wyprowadzone przez nich prawa ogólne do reakcyj odwracalnych i formułując w sposób matematyczny związek, zachodzący pomiędzy współczynnikami szybkości parcyjnych reakcyj odwracalnych, a stałymi równowagi tych procesów.

Mianowicie rozpatrują oni procesy odwracalne, zachodzące pomiędzy czterema substancjami A, B oraz $A' B'$, procesy, prowadzące do stanów równowagi, wyrażających się symbolicznie równaniem



Przyjmując stężenia równoważnikowe pomienionych substancyj równaniami p, q, p', q' , otrzymamy na szybkość v pierwszego procesu równanie

$$v = kpq,$$

na szybkość zaś procesu odwrotnego

$$-v' = -k'p'q'.$$

Stąd na szybkość wynikową, otrzymujemy algebraiczną sumę szybkości składowych

$$w = v - v' = kpq - k'p'q'.$$

Z nastaniem równowagi owa szybkość wynikowa staje się równą zeru, $w = 0$, skąd

$$K = \frac{k}{k'} = \frac{p'q'}{pq}.$$

To ostatnie równanie wyraża, że stała równowagi K równa się stosunkowi współczynników szybkości obu przeciwnych sobie procesów poszczególnych, prowadzących do danego stanu równowagi chemicznej, jest ona zatem charakteru dynamicznego a nie statycznego

Późniejsze badania doświadczalne Fleury'ego (1876), Boguskiego (1876), Kajander'a (1877—81), Hood'a (1878) oraz Urech'a (1881), nad szybkością przebiegu różnych procesów chemicznych przysporzyły trochę nowych faktów oraz danych liczbowych, nie wnosząc do kinetyki chemicznej żadnych nowych pomysłów teoretycznych. Z badań tych zasługują na większą uwagę studia doświadczalne Boguskiego i Kajander'a nad szybkością procesu rozpuszczania marmuru oraz magnezu metalicznego w roztworach rozcieńczonych kwasów. A zasługują na nią z tego mianowicie względu, iż omawiają szczegółowo zastosowanie pomienionych zasadniczych

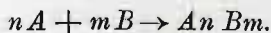
praw kinetyki chemicznej do procesów, przebiegających w układach niejednorodnych.

Pewien krok naprzód, zwłaszcza w kierunku fenomenologicznego uzasadnienia matematycznego sformułowania szybkości reakcyj chemicznych uczynił Lemoine¹⁾ w monograficznem swem studjum nad zjawiskami równowagi chemicznej, ogłoszonem w r. 1881. Posiłkując się pojęciami, zaczerpniętymi z kinetycznej teorii gazów, dowodzi on przedewszystkiem słuszności równania szybkości

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

wyprowadzonego przez Harcourt'a i Esson'a, a to w zastosowaniu do reakcyj chemicznych, przebiegających pomiędzy substancjami gazowymi. Mianowicie rozumuje on w sposób następujący: Jeśli dwie substancje gazowe *A* i *B* działają na siebie chemicznie w ten sposób, iż skutkiem tego działania powstaje nowa substancja *AB*, to szybkość pomienionego procesu winna być wprost proporcjonalna do liczby zderzeń drobin ciała *A* z drobinami ciała *B*, zachodzących w jednostce czasu. Że zaś liczba owych zderzeń w jednostce czasu jest ze swej strony wprost proporcjonalna do ilości drobin tak ciała *A* jak i ciała *B*, występujących w jednostce objętości, — przeto i szybkość działania chemicznego musi być proporcjonalna do iloczynu każdorazowych stężeń obu substancyj reagujących, czyli do $(a - x) \cdot (b - x)$.

Rozumując w sposób analogiczny, wyprowadził Lemoine ogólne równanie szybkości dla jednokierunkowych procesów chemicznych, zachodzących pomiędzy *n* drobinami substancji *A*, a *m* drobinami substancji *B*, zatem dla procesów ogólnego wzoru



Równaniu temu nadał on postać

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^n(b - x)^m.$$

4. Kinetyka klasyczna van't Hoff'a. Upřednio omówione badania Wilhelmy'ego, Harcourt'a i Esson'a, Guldberg'a i Waage'go oraz Lemoine'a stworzyły pierwsze podwaliny teoretyczno-doświadczalne pod budowę nauki o szybkości reakcyj che-

¹⁾ G. Lemoine, Etudes sur les équilibres chimiques, Paris 1881, str 330.

micznych. Brakło wszakże architektury-syntetyka, któryby owe podwaliny pospajał i na ich podstawach zbudował wykończony, jednolity gmach kinetyki chemicznej. Dzieła tego dokonał genialny badacz holenderski van't Hoff w klasycznych swych „Etudes de dynamique chimique“, ogłoszonych drukiem w r. 1884.

Zrywając z pojęciem tak zw. „masy czynnej“, którem się posilkowali Guldberg i Waage, oraz z pojęciem liczby substancyj reagujących, a idąc za Lemoine'em, wprowadził van't Hoff do swych rozumowań teoretycznych, zarówno jak i do obliczeń konkretnych jako zasadniczą wielkość pojęcie „drobin czynnych“, t. j. liczby drobin biorących bezpośredni udział w danych przemianach chemicznych.

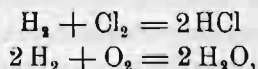
Zasadniczą treść swych pomysłów i rozumowań streścił van't Hoff w następujący sposób w przedmowie do pomienionych „Etudes de dynamique chimique“¹⁾:

„Jeśli w danej przemianie chemicznej bierze czynny udział tylko jeden jedyny rodzaj drobin, jak w przypadku rozkładu chlorku amonowego:



wówczas zachodzi stosunek bezpośredniej proporcjonalności pomiędzy ilością substancji ulegającej przemianie w jednostce czasu, a jej każdorazowem stężeniem (stosunek ten wyraża on analitycznie wzorem $-\frac{dC}{dt} = kC$, w którym $-\frac{dC}{dt}$ oznacza ogólnie zmianę stężenia w jednostce czasu, C — stężenie substancji jeszcze nie rozłożonej, zaś k — liczbowy współczynnik proporcjonalności). Tego rodzaju działania chemiczne nazywam przemianami jednodrobinowymi.

„W przypadku natomiast tego rodzaju procesów, jak powstawanie chlorowodoru lub wody z ich składników:



które wymagają współdziałania naraz kilku rodzajów drobin, gdy przeto dana przemiana jest warunkowana wzajemnymi zderzeniami owych drobin, winien zachodzić stosunek proporcjonalności pomiędzy ilością substancji, ulegającej przemianie w jednostce czasu,

¹⁾ J. H. van't Hoff, Etudes de dynamique chimique. Amsterdam 1884, przedmowa str. 7.

a liczbą zderzeń odnośnych drobin (szybkość takich reakcyj wyraża v an't Hoff wzorami ogólnemi: $-\frac{dC}{dt} = kC_1.C_2$, względnie $-\frac{dC}{dt} = k_1.C_1^2.C_2$ i t. d.). Przemiany tej kategorii nazywam dwu- lub trójdrobinowymi, a to stosownie do liczby drobin, przyjmujących w nich udział.

„Powyższe wywody wydały mi się godnymi sprawdzenia doświadczalnego. Do tego celu należało jednak dobrać reakcję, okazującą tylko jeden jedyny mechanizm przemiany. Należało przezornie ominąć przypadki zakłócone występowaniem reakcyj ubocznych, oraz następczych, czego zresztą ściśle przestrzegano, upewniając się za każdym razem, że badane przemiany były proste i zupełne.

„W rzeczy samej okazało się, że przebieg przemian chemicznych charakteryzuje wyłącznie tylko liczba drobin, bezpośrednio biorących w nich udział.

„Zasadę tę przyjąłem przeto za naturalną podstawę podziału reakcyj na jedno-, dwu-, trój- i wielodrobinowe.

„Sprawdzenie doświadczałne tej zasady doprowadziło mnie do wykrycia wpływów ubocznych, częstokroć maskujących istotny mechanizm danych przemian chemicznych. Byłem przeto zmuszony zbadać bliżej wpływy owych czynników (środowiska, katalizatorów, ciśnienia itp.), by móc się od nich wyzwolić.

„Dopiero usunąwszy owe czynniki zakłócające, mogłem przystąpić do zastosowań samej zasady, ustanawiając związek przyczynowy między przebiegiem przemian, a liczbą drobin. Mogłem z pomiarów przeprowadzonych nad przebiegiem dowolnej reakcji czynić wnioski co do liczby drobin, przyjmujących w niej udział. Metody, zastosowane do tego celu, pozwoliły zagadnienie to rozwiązać w całej jego rozciągłości.

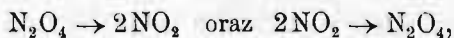
„W dalszym ciągu zająłem się sprawą wpływu temperatury na szybkość przebiegu reakcyj chemicznych...

„Punkt wyjścia stanowiły tym razem wyłącznie tylko dane doświadczałne, bez jakiegokolwiek idei zgóry powziętej. W tym celu reakcje, któremi się posiłkowałem w mych badaniach nad szybkością przemian, zostały przestudjowane w dwóch różnych temperaturach.

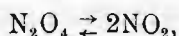
„Że jednak rozwiązywanie drogą wyłącznie doświadczałną zagadnień konkretnych, nie wiążących się z jakąkolwiek ogólniejszą

idea przewodnią, postępuje zbyt wolno, przeto zwróciłem się o pomoc do zasad termodynamiki, czyniąc z nich stosowny użytek“.

Dokonał tego van't Hoff w sposób następujący: jeśli oznaczyć przez k_1 i k_2 współczynniki szybkości dwu przeciwnych sobie reakcyj, np.



wiodących do stanów równowagi chemicznej, wyrażającej się równaniem



to w myśl zasad termodynamiki pomienione współczynniki szybkości winny czynić zadość warunkowi, wyrażonemu równaniem różniczkowym

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{q}{2T^2},$$

w którym to równaniu q oznacza ciepło wywiązujące się podczas przemiany drugiego układu na pierwszy, zaś T — temperaturę bezwzględną, w której owa przemiana zachodzi.

Równanie to nie określa wprawdzie jednoznacznie zależności funkcjonalnej pomiędzy każdym z poszczególnych współczynników szybkości a temperaturą reakcji, wskazuje jednak, że zależność ta winna się wyrażać równaniem kształtu ogólnego:

$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{A}{T^2} + B,$$

które po scałkowaniu przyjmuje postać

$$\ln k = -\frac{A}{T} + BT + \text{const.}$$

To ostatnie równanie poddał van't Hoff sprawdzeniu doświadczalnemu i stwierdził jego zgodność z wynikami pomiarów.

W dalszym ciągu nawiązał on do tego równania rozważania teoretyczne nad procesami równowagi chemicznej, które jednakże nie wchodzą w zakres naszego przedmiotu.

W swych „Etudes de dynamique chimique“ stworzył van't Hoff wykończony, klasyczny układ kinetyki chemicznej, układ stanowiący po dziś dzień zasadniczą ośnowę tej nauki.

Początkowo kwestjonowano wprawdzie słusność jego zasadniczego założenia o zależności rzędu, czyli stopnia równań szybkości

od liczby drobin reagujących. Zwłaszcza Wilhelm Ostwald, który równocześnie z van't Hoffem podjął rozległe, systematyczne studia nad szybkością przebiegu procesów chemicznych, starał się dowieść, że w rzeczywistości nie liczba drobin, lecz liczba odrębnych substancyj, biorących czynny udział w działaniach chemicznych, warunkuje rząd równań szybkości tych działań. Pogląd ten popierał on przede wszystkim niemożliwością zrealizowania reakcyj chemicznych, których przebieg w czasie wyrażałby się równaniami szybkości stopnia wyższego ponad drugi, jak również licznymi faktami doświadczalnymi, okazującymi, iż różne reakcje rzekomo wielodrobinowe, zachodzące pomiędzy dwiema różnymi substancjami, przebiegały w rzeczywistości według równań szybkości stopnia drugiego, a nie według równań stopni wyższych, jakby tego wymagała zasada van't Hoffa. Dopiero w r. 1895 stwierdził uczeń Ostwalda, amerykańczyk A. Noyes¹⁾, występowanie procesów chemicznych, przebiegających według równań szybkości stopnia trzeciego. Później znaleziono przykłady konkretne na równania szybkości stopnia 4-go, 5-go, a nawet stopni wyższych. Od tej chwili pojęcie „drobinowości“ reakcyj chemicznych zostało powszechnie uznane za naczelną zasadę kinetyki formalnej.

Ostwald wywarł również wielki wpływ na rozwój badań doświadczalnych w dziedzinie kinetyki chemicznej, dzięki zastosowaniu „termostatów“ oraz prostych „termoregulatorów“, pozwalających utrzymywać temperaturę badanych roztworów na stałym poziomie z dokładnością $\pm 0,1^{\circ}$.

5. Nowe pojęcia, wprowadzone do kinetyki chemicznej przez Ostwalda. Badawczy, przenikliwy umysł van't Hoffa dopatrywał się w chaosie zjawisk przyrodzonych przede wszystkim prawidłowości najprostszych, najogólniejszych. By cel ten osiągnąć, by wydobyć na jaw owe prawidłowości, odrzucał van't Hoff na bok, usuwał celowo z drogi te strony badanych przez się zjawisk, które wydawały mu się być drugorzędnymi, ubocznymi lub przypadkowymi. W ten sposób postąpił on również w swych badaniach teoretyczno-doiświadczeniowych nad szybkością reakcyj chemicznych. Za istotne, za decydujące czynniki szybkości przemian chemicznych uznał on tylko drobinowość odnośnych procesów oraz temperaturę ich środowiska. Wpływy natomiast ciśnienia, natury środowiska oraz

¹⁾ A. A. Noyes, Z. physik. Chem. 18, 118 (1895).

t. zw. wpływy katalityczne (kontaktowe) zaliczył on do kategorii wpływów ubocznych, „zakłócających“ normalny, naturalny przebieg działań chemicznych, i jako takie wykluczył zupełnie z zakresu swych badań.

Tym razem, zwłaszcza co się tyczy t. zw. „działań katalitycznych“ zawiódł go jednak jego genialny instynkt badawczy. Wpływy bowiem katalityczne, zarówno jak i wpływy autokatalityczne stanowią niewątpliwie „istotną“ cechę procesów chemicznych.

Zaprowadziłoby to nas za daleko, gdybyśmy zechcieli przedstawić szczegółową historję odkrycia i poznania t. zw. zjawisk katalitycznych. Pokróćce tylko zaznaczę, że pojęcie „katalizy“ wprowadził do nauki w r. 1836 znakomity szwedzki chemik Jakób Berzelius¹⁾, obejmując tem pojęciem cały szereg dawno znanych, a napozór całkiem różnorodnych zjawisk chemicznych.

W piątym wydaniu swego klasycznego podręcznika chemji²⁾ opisuje on owe zjawiska w sposób następujący: „Pewne ciała mogą wywierać przez samo zetknięcie z innemi ciałami wpływ tego rodzaju na te ostatnie, iż skutkiem niego wynika działanie chemiczne, zostają przytem niszczone lub wytwarzane nowe związki, nie bacząc na to, iż pomienione ciała pobudzające same przez się nie biorą udziału czynnego w owych działaniach.

„Najpierw poznany i najbardziej nderzający przykład tego rodzaju ciał (pobudzających) przedstawia platyna, zwłaszcza w stanie gąbczastym lub w stanie drobnego osadu, wytrącanego z roztworów jej soli przez cynk. Pomieniona własność jest wspólna również wielu innym ciałom, a prawdopodobnie wszystkie ciała okazują ją w mniejszym lub większym stopniu w pewnych szczególnych przypadkach... Jako ilustrację tej (szczególnej) czynności platyny przytoczymy, że n. p. w jej obecności mieszanina tlenu z wodorem łączy się energicznie na wodę, wydzielając przytem ciepło i światło; że w innych mieszaninach gazowych powstają połączenia, nie zachodzące w jej nieobecności; że zwilżona alkoholem, powoduje szybkie utlenianie tegoż na kwas octowy, a nawet całkowite spalanie; że rozkłada ona momentalnie dwutlenek wodoru na wodę i tlen i t. p., przyczem

¹⁾ J. J. Berzelius, Jahres-Bericht über d. Fortschritte phisikal. Wissenschaften, 1836, 15, 238—245.

²⁾ J. J. Berzelius, Lehrbuch der Chemie, 5-te Original-Auflage. Dresden 1843, t. 1, str. 110—112.

wszakże sama platyna nie wchodzi w żadne połączenia z pomieszczeniami ciałami.

„W następstwie będę miał sposobność mówienia o wielu innych bardzo ciekawych przykładach tej *vis occulta*, wywieranej nie tylko przez ciała, które się przytem same nie zmieniają, lecz również i przez takie, które ulegają pewnym zmianom. Zaliczam do nich zamianę cukru na dwutlenek węgla i alkohol pod wpływem drożdży, zamianę alkoholu na eter i wodę działaniem kwasu siarkowego i t. p.

„Ta szczególna, tajemnicza siła występuje powszechniej w procesach chemii organicznej, w szczególności w organizmach żywych...

„Przyczynę tych wszystkich zachowań nazywam siłą katalityczną od *καταλύω*, niszczyć...”

Istota działania owej siły katalitycznej polega zdaniem Berzeliusa¹⁾ na tem, „że pewne ciała samą swą obecnością, a nie przez swe powinowactwo, okazują zdolność wzbudzania powinowactw, drżących w danej temperaturze tak, iż skutkiem tego pierwiastki składowe ciał złożonych układają się w sposób, odpowiadający większemu zobojętnieniu elektrochemicznemu. Naogół przeto (siła katalityczna) działa w ten sam sposób jak ciepło...”

Po Berzeliusie zjawiskami katalitycznymi zajmowały się setki chemików. Zwłaszcza znany odkrywca ozonu Schönbein poświęcił im niemal całe swe życie, gromadząc nader obfity materiał obserwacyjny, przedstawiający prawdziwą kopalnię faktów, dotychczas w nieznaczej tylko mierze wyzyskanych przez chemję fizyczną.

Pani Fulhame²⁾ w r. 1794 stwierdziła katalityczny wpływ wody na procesy redukcji oraz utleniania i dała zarazem próbę teoretycznego wytłumaczenia tego katalicznego działania wody zapomocą założenia o reakcjach pośrednich. M. Berthelot próbował w r. 1860 w dziele „Chimie organique fondée sur la synthèse” podać systematykę działań kontaktowych oraz działań fermentów.

Jednakże wszystkie te badania doświadczalne, zarówno jak

¹⁾ J. J. Berzelius, Jahres-Bericht ub. d. Fortschritte der physischen Wissenschaften, 1836, 15, 238—245.

²⁾ Fulhame, An Essay on Combustion with a view to a new art of Dying and Painting wherein the phlogistic and antiphlogistic hypotheses are proved erroneous, London 1794.

i liczne pomysły teoretyczno-spekulacyjne nie posunęły ani na krok naprzód sprawy poznania tajemniczej istoty działań katalitycznych.

Dopiero w r. 1888 podał Wilhelm Ostwald¹⁾ czysto fenomenologiczne określenie tych działań. Opierając się mianowicie na wynikach swych badań kinetycznych, prowadzonych od r. 1883 nad szybkością przebiegu procesów katalitycznych, doszedł on do wniosku, iż katalizatory nie wywołują żadnych nowych działań chemicznych, a tylko przyspieszają względnie zwalniają tempo przebiegu w czasie samorzutnych procesów chemicznych. Zdaniem jego, katalizatory są to substancje, które samą swoją obecnością zmieniają szybkość samorzutnych procesów chemicznych, nie wchodząc w żadne trwałe połączenie z substratami, względnie z produktami owych procesów.

Ta na pozór tak mało znacząca definicja katalizatorów, jako czynników, zmieniających szybkość samorzutnych procesów chemicznych, okazała się w skutkach swych bardzo doniosłą zarówno dla teorii, jak i dla praktyki chemicznej. Z jednej bowiem strony zwróciła ona ponownie uwagę chemików na całkiem zdyskredytowaną dziedzinę zjawisk katalitycznych, uważanych przez ogół ówczesnych uczonych za niegodną poważniejszego traktowania, — z drugiej zaś strony otwarła kinetyce chemicznej nowe horyzonty, uznając katalizatory za istotne czynniki szybkości reakcyj chemicznych. Nie dziw też, że setki badaczy, zwłaszcza z młodszego pokolenia chemików, rzuciły się skwapliwie do systematycznego studjowania kinetyki procesów katalitycznych, próbując dociec praw ogólnych, rządzących przebiegiem tych procesów.

Ostwald nie poprzestał na samem podaniu powyższej teorii wpływów katalitycznych. Dalsze badania doświadczalne tych wpływów, dokonywane w jego lipskim Instytucie Fizyko-chemicznym, doprowadziły go w r. 1890²⁾ do utworzenia nowego pojęcia t. zw. „autokatalizy“, czyli działań katalicznych, wywieranych nie przez jakieś obce substancje, lecz przez substrat, względnie przez produkt samych procesów chemicznych. W kilka lat później nazkicował on w swym klasycznym „Lehrbuch der allgemeinen Che-

¹⁾ W. Ostwald, Z. physik. Chem. 1888, 2, 127.

²⁾ W. Ostwald, Ber. d. k. sächs. Gesell. d. Wiss. (1890), 190.

mie¹⁾ drobinowo-kinetyczną teorię tych działań autokatalitycznych, zapowiadającą jeszcze donioślejsze rozszerzenie ram kinetyki chemicznej.

Katalizatory bowiem zmieniały tylko miarę czasu procesów chemicznych, nie naruszając w niczem ich pierwotnego mechanizmu kinetycznego. Natomiast autokatalizatory, prócz zmiany miary czasu, zmieniają zasadniczo również i mechanizm kinetyczny odnośnych procesów chemicznych, zwiększają one bowiem lub zmniejszają rząd ich równań szybkości. Uogólniając owo pojęcie „autokatalizy“ i wyciągając zeń wszystkie konsekwencje logiczne, doszedłem w moich własnych rozważaniach teoretycznych do takiego rozszerzenia dotychczasowych ram kinetyki chemicznej, iż dała się w nie ująć przeważna część naturalnych procesów chemicznych, podczas gdy dawna kinetyka klasyczna tłumaczyła w sposób racjonalny przebieg w czasie tylko pewnej kategorii tych procesów, które nazywam procesami popędowymi.

W tym krótkim zarysie starałem się naszkicować główne etapy historycznego rozwoju kinetyki chemicznej. Jako pożądane uzupełnienie powyżej powiedzianego poleciłbym przeczytanie rozdziału o dynamice chemicznej w popularnym dziełku W. Ostwald'a „Jak powstała chemia“, tłum. Brunera i Tołłoczki, Lwów 1910⁴, dla lepszego zaś zapoznania się z przedmiotem uważne przestudjowanie rozdziału o kinetyce chemicznej w obszernym dziele W. Ostwald'a „Lehrbuch der allgemeinen Chemie“, 2 Aufl. Leipzig 1902, tom II-gi, część 2-ga.

Z powyższego przedstawienia historycznego okazuje się, że kinetyka przedstawia jeden z najmłodszych działów chemii fizycznej. W gruncie rzeczy bowiem jej powstanie i wyodrębnienie można datować właściwie od czasu ukazania się w r. 1884 van't Hoff'a „Etudes de dynamique chimique“, zatem od lat zaledwie czterdziestukilku. Okoliczność ta, tłumacząca w znacznej mierze dotychczasową jej niedoskonałość, jest zarazem bardzo pomyślną i zachęcającą zwłaszcza dla młodych pracowników naukowych, chcących się poświęcić badaniom samodzielnym w tej dziedzinie chemii fizycznej. Rokoje ona im bowiem możliwość szybkiego zdobycia nowych fa-

¹⁾ W. Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie, 2 Aufl. Leipzig 1902, 2, 1 Teil p. 248.

któw, zarówno jak i odkrycia nowych prawidłowości, mogących posunąć naprzód ten młodociany odłam naszej wiedzy.

Ale nie tylko dla uwidocznienia tej strony kinetyki chemicznej, przedstawiłem genetyczny rozwój jej pojęć zasadniczych. Chodziło mi przede wszystkim o to, by następnie w wykładzie systematycznym tej nauki być swobodniejszym w traktowaniu przedmiotu i móc go wyłożyć w sposób zwięzły i treściwy.

Zanim jednak do tego przystąpię, podam jeszcze najważniejszą literaturę książkową, dotyczącą kinetyki chemicznej.

Przedewszystkiem poleciłbym każdemu jaknajgoręcej uważne przestudjowanie wielokrotnie już przez nas wspominatej pracy van't Hoffa „Etudes de dynamique chimique“. Amsterdam 1884. Praca ta została wydana również w tłumaczeniu niemieckiem p. t. „Studien zur chemischen Dynamik, Leipzig 1896“, opracowanem przez ucznia van't Hoffa, Ern. Cohen'a.

Jest to niewątpliwie jedna z najwybitniejszych twórczych prac fizyko-chemicznych, jakimi może się poszczycić nowoczesna literatura chemiczna. Jej studjum, aczkolwiek nie łatwe, zdaniem mojem najlepiej zapoznaje czytelnika z duchem i charakterem nowoczesnej chemii fizycznej.

Również godnemi polecenia są tegoż autora „Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie“ 3 Hefte, Braunschweig 1902/3, których pierwszy zeszyt traktuje dość obszernie o kinetyce chemicznej.

Najbardziej jednak wyczerpujący traktat kinetyki chemicznej znajduje się w drugiej części 2-go tomu Wilhelma Ostwald'a „Lehrbuch der allgemeinen Chemie“ 2 Aufl. Leipzig 1902, II, 2. Znającym zaś język angielski poleciłbym dobrą i dość wyczerpującą monografię J. W. Mellor'a „Chemical Statics and Dynamics“ London 1904.

Nadto zaznaczyć muszę, że dla należytego zrozumienia niniejszych wykładów niezbędna jest znajomość początków rachunku różniczkowego i całkowego, przynajmniej w tym zakresie, jaki daje uważne przestudjowanie małego podręcznika A. E. H. Love'a „Zasady rachunku różniczkowego i całkowego“, Warszawa 1912. — Ci wszakże, którzy zamierzaliby z czasem poświęcić się specjalnie chemii fizycznej, nie mogą ograniczać się do wiadomości matematycznych zaczerpniętych z pomienionego dziełka Love'a, lecz powinni je uzupełnić uważnem przestudjowaniem tego rodzaju podręczników



jak np.: W. Nernst, A. Schönflies, „Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften. 6 Auf. München 1910“ — lub J.W. Mellor „Higher Mathematics for Students of Chemistry and Physics“ 4 Edit. London 1913. Zwłaszcza ta ostatnia książka powinna być stałym podręcznikiem każdego studenta fizyki i chemji.

Wreszcie dodać muszę, że wielką pomoc oddają przy całkowaniu równań różniczkowych bardziej złożonych, tablice całek nieoznaczonych, mianowicie: Maier Hirsch, „Integraltafeln oder Sammlung von Integralformeln“. Berlin 1810, względnie F. Minding, „Sammlung von Integraltafeln“ Berlin 1849.

