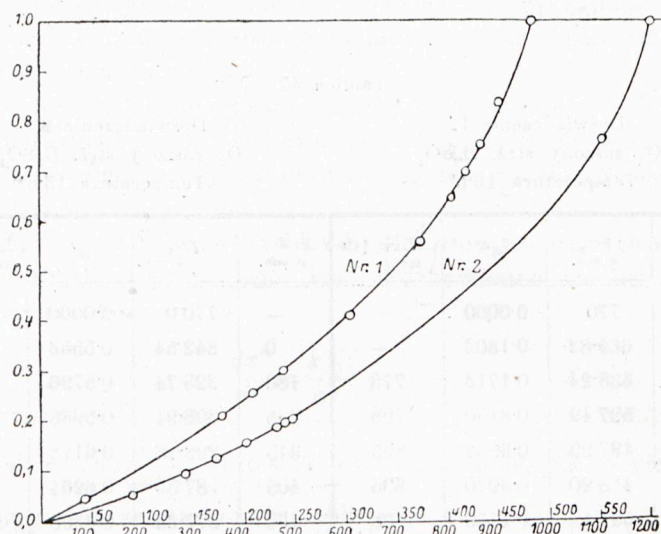


nania szybkości. Powyższe dwie serie pomiarów (tabl. 47) Russel'a przedstawiono graficznie na rys. 20.



Rys. 20.

Na tem zakończymy omawianie reakcyj autokatalizy typu czwartego, by przejść do następnych typów bardziej złożonych.

8. Reakcje autokatalityczne typu piątego. Ogólne równanie szybkości procesów autokatalizy dodatniej, powodowanej jednocześnie przez produkt oraz substrat reakcji, ma postać

$$(77) \quad \frac{dx'}{dt} = k a^{m+r+n-1} x'^m (1 - x')^{r+n}.$$

Formalnie jest ono przeto identyczne z równaniem szybkości procesów autokatalizy dodatniej, powodowanej samym tylko produktem reakcji i jako takie nie przedstawia nic nowego pod względem kinetycznym. Tylko wykładnik, z którym występuje stężenie substratu reakcji, jest naogół większy od tego, jakiby wynikał z równań stechiometrycznych odpowiednich procesów chemicznych.

Dotychczas nie udało mi się wynaleźć w dawniejszej literaturze kinetycznej konkretnych przykładów na ten typ autokatalizy dodatniej, jednakże okoliczność ta bynajmniej nie dowodzi, aby tego rodzaju działania autokatalityczne miały być niemożliwe, względnie aby nie były dotychczas obserwowane.

9. Reakcje autokatalityczne typu szóstego. Równanie szybkości procesów autokatalizy dodatniej przez produkt reakcji, a jednocześnie ujemnej przez substrat reakcji, ma kształt ogólny

$$(78) \quad \frac{dx'}{dt} = k a^{m+n-p-1} x'^m (1 - x')^{n-p}.$$

Podobnie jak dla typu czwartego musimy tym razem rozróżnić trzy zasadniczo różne kategorie równań, zależnie od tego, czy n jest większe, równe lub mniejsze od p .

a) $n > p$; $n - p = +q$. Dla $n - p = +q$ równanie szybkości przyjmuje postać

$$(79) \quad \frac{dx'}{dt} = k a^{m+q-1} x'^m (1 - x')^q,$$

formalnie identyczną z równaniem szybkości reakcyj autokatalitycznych typu pierwszego. Tylko wykładnik substratu reakcji pseudo-samorzutnej okazuje się w tym przypadku mniejszy od wymaganego przez równanie stechiometryczne danego procesu chemicznego.

Dotychczas nie znaleźliśmy w literaturze kinetycznej przykładów konkretnych na tego rodzaju równania szybkości.

b) $n = p$; $n - p = 0$. Dla $n = p$, czyli $n - p = 0$, ogólne równanie szybkości reakcyj autokatalitycznych przyspieszanych przez produkt reakcji, a zwalnianych przez ich substrat, przyjmuje postać następującą

$$(80) \quad \frac{dx'}{dt} = k a^{m-1} x'^m.$$

Z tego równania różniczkowego wynika bezpośrednio, że przebiegające według niego procesy chemiczne rozpoczynają się z szybkością zerową

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

dobiegają zaś do końca z szybkością skończoną

$$\left(\frac{dx'}{dt} \right)_{x'=1} = k a^{m-1}.$$

Celem uwidocznienia charakterystycznych właściwości tych procesów rozpatrzmy przypadek najprostszy, jaki otrzymujemy zakładając $m = 1$.

Pierwszy przypadek, $m = 1$. Dla $m = 1$ równanie szybkości (80) przyjmuje postać

$$(81) \quad \frac{dx'}{dt} = k_1 x'.$$

Całka nieoznaczona tego równania wyraża się wzorem

$$(82) \quad k_1 = \frac{1}{t} \ln x' + C.$$

Zakładając dla $t = 0$, $x' = x'_0$, otrzymamy na całkę oznaczoną równanie

$$(83) \quad k_1 = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{x'}{x'_0} \right),$$

z którego wyprowadza się dla tego samego stopnia przemiany ($x' = \beta$) substratu reakcji następującą zależność

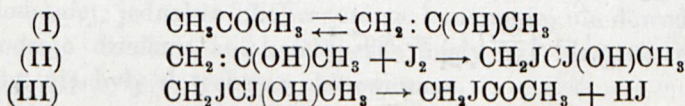
$$(84) \quad t_1 = t_2 = t_3 = \dots \text{const.},$$

która orzeka, że czasy, w których zostaje osiągnięty ten sam stopień przemiany substratu reakcji, są zupełnie niezależne od początkowego stężenia tego substratu.

Z równania całkowego (83) obliczyłem czasy potrzebne dla osiągnięcia tych samych stopni przemiany substratu reakcji przy różnych wartościach współczynnika szybkości k_1 , a otrzymane tą drogą dane liczbowe zestawilem schematycznie w tablicy 48.

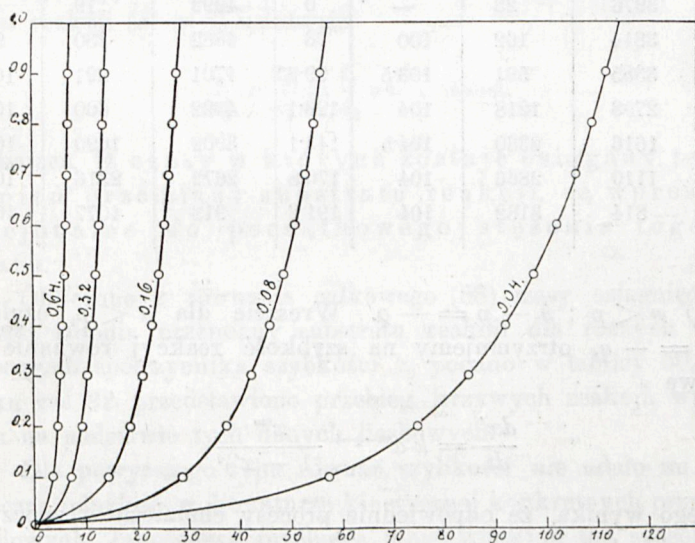
Na podstawie tych danych liczbowych tablicy 48 wykreślono przebieg krzywych reakcji, przedstawionych na rysunku 21.

Również i dla tego ciekawego równania szybkości udało mi się odszukać w literaturze kinetycznej przykład konkretny. Dostarcza go wspomniana już raz reakcja, przebiegająca pomiędzy jodem i acetonem w wodnych roztworach. Kinetykę tej reakcji, mającej się rzekomo wyrażać następującymi wzorami stechiometrycznymi



Tablica 48.

x'	$\ln \frac{x'}{x_0'}$	$a = 1.0; x_0' = 0.01; t \text{ w minutach.}$					
		$k_1 = 0.02$	0.04	0.08	0.16	0.32	0.64
0.1	2.302	115.1	57.55	28.77	14.39	7.19	3.60
0.2	2.997	149.8	74.92	37.46	18.73	9.36	4.68
0.3	3.401	170.0	85.02	42.51	21.25	10.63	5.31
0.4	3.688	184.4	92.20	46.10	23.05	11.52	5.76
0.5	3.913	195.6	97.82	48.91	24.45	12.23	6.11
0.6	4.095	204.7	102.37	51.19	25.59	12.80	6.40
0.7	4.218	212.4	106.20	53.10	26.55	13.27	6.64
0.8	4.383	219.1	112.47	54.79	27.39	13.70	6.85
0.9	4.499	224.9	114.87	56.24	28.12	14.06	7.03
1.0	4.604	230.2	115.1	57.55	28.77	14.39	7.19



Rys. 21.

badali swego czasu Dawson i Powis¹⁾. Badacze ci zakładają, iż z pomienionych trzech procesów następczych tylko pierwszy przebiega na tyle powoli, że można go śledzić, dwa zaś ostatnie

¹⁾ H. M. Dawson i Fr. Powis, J. Chem. Soc. **101**, 1505 (1912).

mają zachodzić momentalnie. W rozcieńczonych wodnych roztworach oraz przy dostatecznym nadmiarze acetonu owa pierwsza reakcja odwracalna staje się, praktycznie rzeczy biorąc, jednokierunkową, a szybkość jej jest proporcjonalna wyłącznie tylko do stężenia powstającego HJ, czyli wyraża się równaniem różniczkowym (81).

Stosowalność tego ostatniego równania w przypadku omawianej reakcji okazują dane liczbowe, przytoczone w tablicy 49 i wzięte z oryginalnej pracy Dawson'a i Powis'a.

Tablica 49.

Temp. 25°; 20 cm ³ acetonu na litr; J ₂ = 0·004 moli; KJ = 0·008 moli; x ₀ = 0·000023				Temp. 25°; 20 cm ³ acetonu na litr; J ₂ = 0·05 moli; KJ = 0·01 moli; x ₀ = 0·000019			
t	(a-x)·10 ⁶	x·10 ⁶	k·10 ³	t	(a-x)·10 ⁶	x·10 ⁶	k·10 ³
0	3976	23	—	0	4992	19	—
72	3814	162	100	76	4862	130	93
115	3385	591	103·5	99·3	4701	291	101
140	2758	1218	104	123·1	4392	600	103
163	1616	2360	104·5	143·1	3902	1090	103·5
170	1110	2866	104	170·8	2672	2316	103·5
174	814	3162	104	191·2	913	4077	103

c) $n < p$; $n - p = -q$. Wreszcie dla $n < p$, czyli dla $n - p = -q$, otrzymujemy na szybkość reakcyj równanie różniczkowe

$$(85) \quad \frac{dx'}{dt} = k a^{m-q-1} \frac{x'^m}{(1-x')^q},$$

z którego wynika, że odpowiednie procesy chemiczne rozpoczynają się z szybkością równą zeru

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

dobiegają zaś do końca z szybkością nieskończenie wielką

$$\left(\frac{dx'}{dt}\right)_{x'=1} = \infty.$$

Celem zilustrowania przebiegu tych procesów rozpatrzmy przypadek najprostszy, mianowicie gdy dla $m = 1$, $n - p = -1$. Dla tego przypadku otrzymamy na równanie szybkości wyrażenie następujące

$$(86) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_0}{a} \cdot \frac{x'}{(1 - x')},$$

którego całka nieoznaczona ma postać

$$(87) \quad \frac{k_0}{a} t = \ln x' - x' + C.$$

Zakładając dla $t = 0$, $x' = x'_0$, otrzymamy ostatecznie na całkę oznaczoną wyrażenie

$$(88) \quad k_0 = \frac{a}{t} \left[\ln \frac{x'}{x'_0} - (x' - x'_0) \right],$$

z którego wyprowadza się dla tego samego stopnia przemiany substratu reakcji ($x' = \beta$) zależność

$$(89) \quad \frac{t_1}{a_1} = \frac{t_2}{a_2} = \frac{t_3}{a_3} = \dots \text{const.}$$

orzekająca, iż czasy w których zostaje osiągnięty ten sam stopień przemiany substratu reakcji, są wprost proporcjonalne do początkowego stężenia tego substratu.

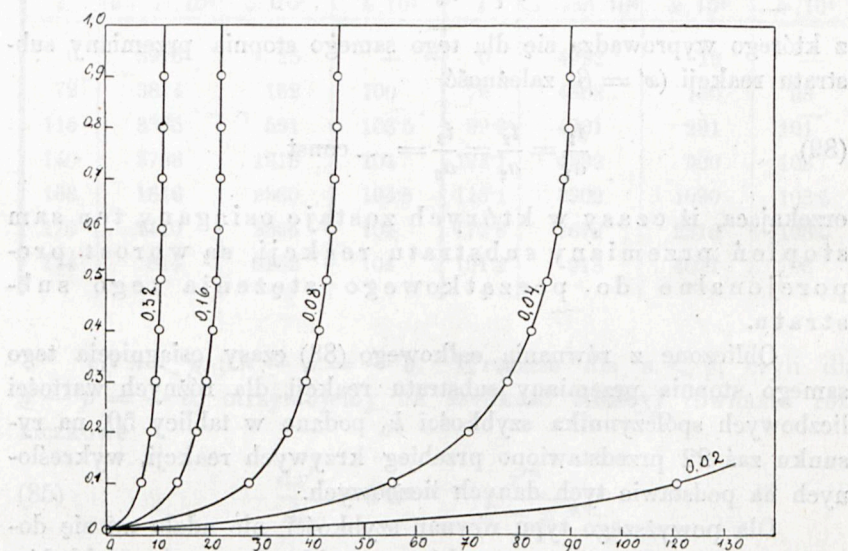
Obliczone z równania całkowego (88) czasy osiągnięcia tego samego stopnia przemiany substratu reakcji dla różnych wartości liczbowych współczynnika szybkości k_0 podano w tablicy 50, na rysunku zaś 22 przedstawiono przebieg krzywych reakcji, wykreślonych na podstawie tych danych liczbowych.

Dla powyższego typu równań szybkości nie udało mi się dotychczas odnaleźć w literaturze kinetycznej konkretnych przykładów ilościowych. Jakościowo przebiega mniej więcej w ten sposób proces powolnego utleniania fosforowodoru tlenem gazowym. Według badań van de Stadt'a¹⁾ proces ten rozpoczyna się z szybkością bardzo małą, prawie że stałą, która następnie przechodzi nagle w bardzo wielką, prowadzącą do wybuchu.

¹⁾ J. H. van de Stadt, Z. physik. Chem. **12**, 322, (1893).

Tablica 50.

x'	$\ln \frac{x'}{x_0}$	$a = 1.0; x'_0 = 0.01; t \text{ w minutach.}$					
		$k_0 = 0.01$	0.02	0.04	0.08	0.16	0.32
0.1	2.302	221.2	110.6	55.30	27.65	13.82	6.91
0.2	2.997	280.7	140.3	70.17	35.09	17.54	8.77
0.3	3.401	311.1	155.5	77.78	38.89	19.44	9.72
0.4	3.688	329.8	164.9	82.45	41.22	20.61	10.30
0.5	3.913	342.3	171.1	85.57	42.79	21.39	10.70
0.6	4.095	350.5	175.2	87.62	43.81	21.90	10.95
0.7	4.248	355.8	177.9	88.95	44.47	22.24	11.12
0.8	4.383	359.3	179.6	89.82	44.91	22.45	11.23
0.9	4.499	360.9	180.4	90.22	45.11	22.55	11.28



Rys. 22.

10. Reakcje autokatalityczne typu siódmego. Równaniu szybkości procesów autokatalizy ujemnej przez produkt reakcji oraz jednoczesnej autokatalizy dodatniej przez substrat reakcji przypada postać ogólna

$$(90) \quad \frac{dx'}{dt} = k a^{r+n-m-1} \frac{(1-x')^{n+p}}{x'^m},$$

a zakładając $p + n = q$

$$(91) \quad \frac{dx'}{dt} = k a^{q-m-1} \frac{(1-x')^q}{x'^m}.$$

Jak widzimy, równanie to jest formalnie identyczne z równaniem szybkości procesów typu drugiego, czyli procesów autokatalizy ujemnej powodowanej przez produkt reakcji, tylko rząd, w którym występuje substrat reakcji $(1-x')$ jest wyższy o p od tego, jakiby wynikał z odpowiedniego równania stechiometrycznego

Wobec tego, iż reakcje powyższego typu nie przedstawiają nic nowego pod względem kinetycznym, przeto poprzestanę na tej krótkiej o nich wzmiance zaznaczając, że udało mi się odnaleźć w literaturze kinetycznej konkretne przykłady na tego rodzaju przebieg procesów chemicznych.

11. Reakcje autokataliczne typu ósmego. Ogólne równanie szybkości reakcyj autokatalizy typu ósmego, czyli autokatalizy ujemnej, powodowanej jednocześnie przez produkt oraz substrat reakcji, ma postać następującą

$$(92) \quad \frac{dx'}{dt} = k a^{n-p-m-1} \frac{(1-x')^{n-p}}{x'^m}.$$

Również i dla tego typu równań szybkości należy rozróżnić trzy zasadniczo różne przypadki, zależnie od tego czy wykładnik n jest większy, równy lub też mniejszy od wykładnika p .

a) $n > p$; $n - p = q$. Dla $n > p$, czyli dla $n - p = q$, powyższe równanie szybkości przyjmuje postać

$$(93) \quad \frac{dx'}{dt} = k a^{q-m-1} \frac{(1-x')^q}{x'^m},$$

z której wynika, że odnośne procesy chemiczne rozpoczynają się z szybkością nieskończenie wielką

$$\left(\frac{dx'}{dt}\right)_{x'=0} = \infty,$$

dobiegają zaś do końca z szybkością nieskończenie małą

$$\left(\frac{dx'}{dt}\right)_{x'=1} = 0.$$

Jak widzimy, równanie to jest formalnie identyczne z równaniem szybkości reakcji autokatalizy typu drugiego, czyli autokatalizy ujemnej powodowanej produktem reakcji. Tylko rząd, z jakim w równaniu tem występuje substrat reakcji (q) jest o p niższy od rzędu, wynikającego z równania stechiometrycznego.

Dotychczas nie udało mi się odszukać konkretnych przykładów reakcji, przebiegających według powyższego równania szybkości.

b) $n = p$; $n - p = 0$. Dla $n = p$, czyli $n - p = 0$, otrzymujemy całkiem nowy typ równań szybkości, a mianowicie

$$(94) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k}{a^{m+1}} \cdot \frac{1}{x'^m},$$

z którego wynika, że przebiegające według tych równań procesy chemiczne rozpoczynają się z szybkością nieskończenie wielką

$$\left(\frac{dx'}{dt} \right)_{x'=0} = \infty,$$

dobiegają zaś do końca z szybkością skończoną

$$\left(\frac{dx'}{dt} \right)_{x'=1} = c.$$

Dla tego typu rozpatrzmy szczegółowo dwa najprostsze przypadki równań szybkości, mianowicie gdy $m = 1/2$, względnie $m = 1$.

Przypadek pierwszy $n = p$; $m = 1/2$. Dla $m = 1/2$ równanie szybkości przyjmuje postać

$$(95) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_{-1/2}}{\sqrt{a^3}} \cdot \frac{1}{\sqrt{x'}},$$

a po scałkowaniu

$$(96) \quad k_{-1/2} = \frac{\sqrt{a^3}}{t} \cdot \frac{2}{3} \sqrt{x'^3},$$

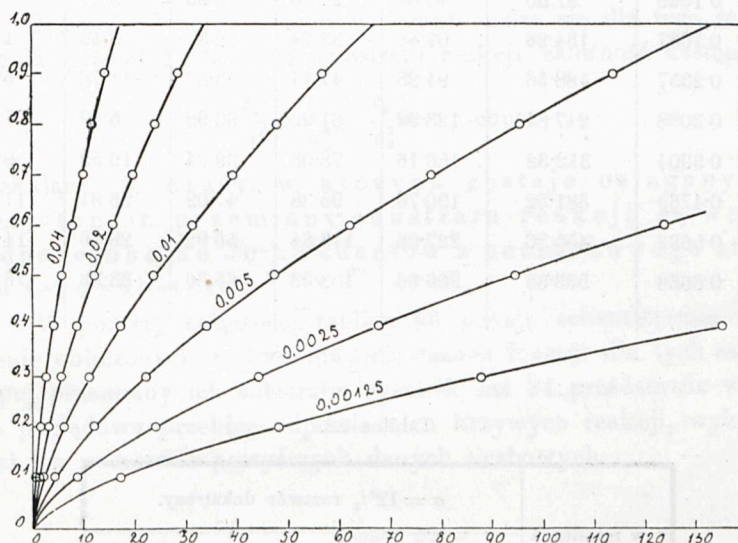
jeśli dla $t = 0$, przyjąć również $x' = 0$.

Z tego ostatniego równania wyprowadza się dla tego samego stopnia przemiany substratu reakcji następująca zależność

$$(97) \quad \frac{t_1}{\sqrt{a_1^3}} = \frac{t_2}{\sqrt{a_2^3}} = \frac{t_3}{\sqrt{a_3^3}} = \text{const.},$$

która orzeka, że czasy, w których zostaje osiągnąty ten sam stopień przemiany substratu reakcji, są proporcjonalne do pierwiastków kwadratowych z trzeciej potęgi początkowych stężeń tego substratu.

Przebieg w czasie odpowiednich krzywych reakcji, przedstawionych na rysunku 23, wykreślono na podstawie danych liczbowych, zestawionych w tabelcy 51, a obliczonych z równania całkowego (96).



Rys. 23.

Konkretny przykład reakcji, przebiegającej według powyższego równania szybkości przedstawia proces fermentacji cukru gronowego pod wpływem katalitycznym komórek drożdżowych. Mianowicie Adrian Braun stwierdził¹⁾, że jeżeli użyć drożdży w takim nadmiarze, iż przez to zostają usunięte komplikacje powodowane ich rozmnażaniem, to w przypadku tym szybkość procesu fermentacji wyraża się dosyć dobrze powyższem równaniem różniczkowem, jak tego dowodzi następujące zestawienie danych pomiarowych przytoczonych w tabelcy 52.

¹⁾ A. J. Braun, J. Chem. Soc. **61**, 369 (1892).

Tablica 51.

x'	$\frac{2}{3}\sqrt{x'^3}$	$a = 1.0; t \text{ w minutach.}$					
		$k_{-1/2} = 0.00125$	0.0025	0.005	0.01	0.02	0.04
0.1	0.0211	16.88	8.44	4.22	2.11	1.05	0.53
0.2	0.0596	47.68	23.84	11.92	5.96	2.98	1.49
0.3	0.1095	87.60	43.80	21.90	10.95	5.47	2.74
0.4	0.1687	134.96	67.48	33.74	16.87	8.43	4.22
0.5	0.2357	188.56	94.28	47.14	23.57	11.78	5.89
0.6	0.3098	247.84	123.92	61.96	30.98	15.49	7.74
0.7	0.3904	312.32	156.16	78.08	39.04	19.52	9.76
0.8	0.4769	381.52	190.76	95.38	47.69	23.84	11.92
0.9	0.5692	455.36	227.68	113.84	56.92	28.46	14.23
1.0	0.6666	533.32	266.66	133.33	66.66	33.33	16.66

Tablica 52.

$t \text{ w minutach}$ $(t - 30)$	$a = 12\% \text{ roztwór dekstrozy.}$		
	$\% \text{ dekstrozy}$	x'	$\frac{3k_{-1/2}}{2\sqrt{a^3}}$
30	17.6	0.176	246
90	33.5	0.335	215
150	49.9	0.499	235
210	62.1	0.621	233
270	73.8	0.738	235
330	86.1	0.861	242
390	93.0	0.930	230
—	—	—	234

Przypadek drugi $n = p$; $m = 1$. Dla przypadku $m = 1$ równanie szybkości przyjmuje kształt

$$(98) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_{-1}}{a^2} \cdot \frac{1}{x'},$$

a po dokonaniem scałkowania

$$(99) \quad k_{-1} = \frac{a^2}{2t} x'^2,$$

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

Z tego równania całkowego, wyprowadza się dla tego samego stopnia przemiany ($x' = \beta$) substratu reakcji zależność następująca

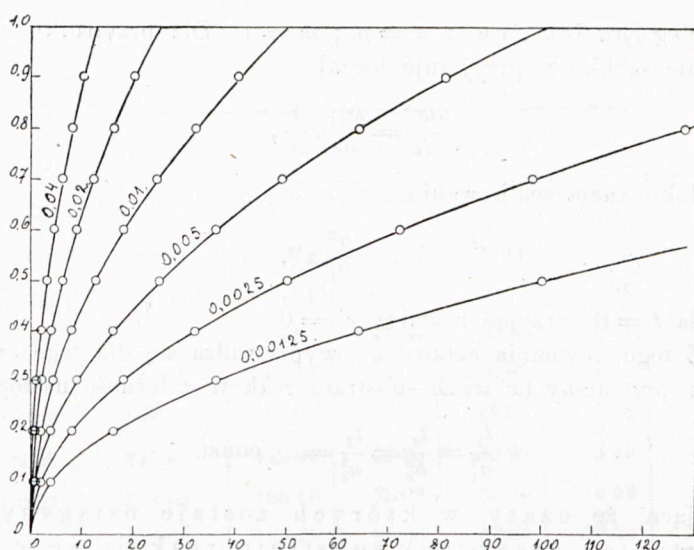
$$(100) \quad \frac{t_1}{a_1^2} = \frac{t_2}{a_2^2} = \frac{t_3}{a_3^2} = \dots \text{const.}$$

orzekająca, że czasy, w których zostaje osiągnąony ten sam stopień przemiany substratu reakcji, są wprost proporcjonalne do kwadratów z początkowego stężenia tego substratu.

W poniżej załączonej tablicy 53 podaję schematyczne zestawienie obliczonych z równania (99) czasów reakcji dla tych samych stopni przemiany ich substratu, rysunek zaś 24 przedstawia w sposób poglądowy przebieg odpowiednich krzywych reakcji, wykreślonych na podstawie powyższych danych liczbowych.

Tablica 53.

x'	$\frac{x'^2}{2}$	$a = 1.0$; t w minutach.					
		$k_{-1} = 0.00125$	0.0025	0.005	0.01	0.02	0.04
0.1	0.005	4.0	2.0	1.0	0.5	0.25	0.12
0.2	0.020	16.0	8.0	4.0	2.0	1.00	0.50
0.3	0.045	36.0	18.0	9.0	4.5	2.25	1.12
0.4	0.080	64.0	32.0	16.0	8.0	4.00	2.00
0.5	0.125	100.0	50.0	25.0	12.5	6.25	3.12
0.6	0.180	144.0	72.0	36.0	18.0	9.00	4.50
0.7	0.245	196.0	98.0	49.0	24.5	12.25	6.12
0.8	0.320	256.0	128.0	64.0	32.0	16.00	8.00
0.9	0.405	324.0	162.0	81.0	40.5	20.25	10.12



Ryc. 24.

Z przykładów reakcyj konkretnych, których przebieg w czasie wyraża się powyższem równaniem szybkości (98), można wskazać przedewszystkiem na procesy proteolitycznego rozkładu substancyj białkowych, stosujących się do t. zw. reguły Schütz'a. Omawiając uprzednio pomienione procesy, zaznaczyliśmy już, iż w początkowem stadium szybkość ich wyraża się dosyć dokładnie wspomnianem równaniem różniczkowem.

c) $n < p$; $n - p = -q$. Dla ostatniej kombinacji, t. j. dla $n < p$, czyli $n - p = -q$, otrzymujemy na szybkość równanie różniczkowe

$$(101) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k}{a^{q+m+1}} \cdot \frac{1}{x'^m (1-x')^q},$$

różne od wszystkich dotychczas omawianych. Reakcje stosujące się do tego równania rozpoczynają się z szybkością nieskończenie wielką

$$\left(\frac{dx'}{dt} \right)_{x'=0} = \infty,$$

a dobiegają do końca z szybkością również nieskończenie wielką

$$\left(\frac{dx'}{dt} \right)_{x'=1} = \infty.$$

Zatem, jeśli naogół przebieg ich ma być dostępny badaniom doświadczalnym, to szybkość tych procesów musi przechodzić przez pewne minimum.

Warunek występowania tego minimum szybkości otrzymujemy, jeśli prawą stronę pomienionego równania różniczkowego zróżniczkujemy ponownie względem x' i założymy że jest ona równa zeru. Wówczas na rzędną punktu zwrotnego (x'_m) otrzymamy wyrażenie następujące

$$(102) \quad x'_m = \frac{m}{m+q},$$

z którego wynika, że minimum szybkości występuje tylko wtedy, gdy $m+q > m$.

Dla ilustracji tego typu równań szybkości rozpatrzmy szczegółowo przypadek najprostszy, gdy $n-p = -1$, zaś $m = 1$. Otrzymamy wówczas na równanie szybkości wyrażenie następujące

$$(103) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_{-2}}{a^3} \cdot \frac{1}{x'(1-x')},$$

którego całka przyjmuje postać oznaczoną

$$(104) \quad k_{-2} = \frac{a^3}{6t} x'^2 (3 - 2x'),$$

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

Minimum szybkości reakcji zostaje osiągnięte z chwilą, gdy połowa substratu reakcji uległa przemianom

$$x'_m = \frac{m}{m+q} = \frac{1}{2}.$$

Stąd otrzymujemy dla tego samego stopnia przemiany substratu reakcji ($x' = \beta$) zależność następującą

$$(105) \quad \frac{t_1}{a_1^3} = \frac{t_2}{a_2^3} = \frac{t_3}{a_3^3} = \text{const.},$$

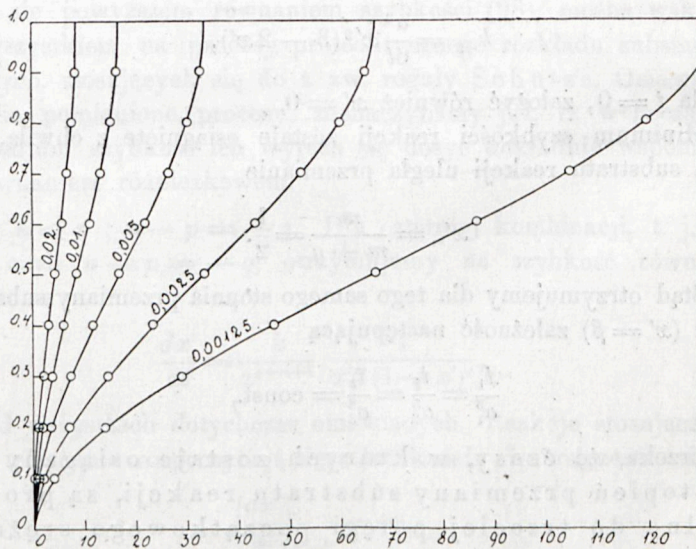
która orzeka, że czasy, w których zostaje osiągany ten sam stopień przemiany substratu reakcji, są proporcjonalne do trzeciej potęgi początkowego stężenia tego substratu.

Obliczone z równania całkowego (104) czasy, w których zostają osiągane te same stopnie przemiany substratu reakcji dla różnych wartości liczbowych współczynnika szybkości k_{-2} , podaje załą-

czona tablica 54, a wykreślone na podstawie tych danych krzywe reakcji przedstawia rysunek 25.

Tablica 54.

x'	$a = 1; t \text{ w minutach.}$					
	$k_{-2} = 0.00125$	0.0025	0.005	0.01	0.02	0.04
0.1	3.76	1.88	0.94	0.47	0.23	0.12
0.2	13.84	6.92	3.46	1.73	0.86	0.43
0.3	28.80	14.40	7.20	3.60	1.80	0.90
0.4	46.88	23.44	11.72	5.86	2.93	1.46
0.5	66.64	33.32	16.66	8.33	4.16	2.08
0.6	86.40	43.20	21.60	10.80	5.40	2.70
0.7	104.48	52.24	26.12	13.06	6.53	3.26
0.8	119.44	59.72	29.86	14.93	7.46	3.73
0.9	129.52	64.76	32.38	16.19	8.09	4.05
1.0	133.33	66.67	33.33	16.66	8.33	4.17



Rys. 25.

Rzeczą całkiem nieoczekiwaną było dla mnie, gdy i dla tego tak mało prawdopodobnego przebiegu procesów chemicznych, udało

się odszukać przykład konkretny w dawniejszych badaniach kinetycznych. Mianowicie tego rodzaju przykład przedstawia wspomniany już proces utleniania fosforu białego tlenem gazowym, jednakże bardzo wilgotnym. Poniżej przytaczam z badań Russel'a¹⁾ dwie serie pomiarów nad przebiegiem utleniania fosforu tlenem bardzo wilgotnym, które wykazują w sposób przekonywający realność powyższego równania szybkości (103).

Tablica 55.

$P_{H_2O} = 16.35$ mm. Temperatura 16.35° . $P_H = 20.9$ mm. Temperatura 23° .

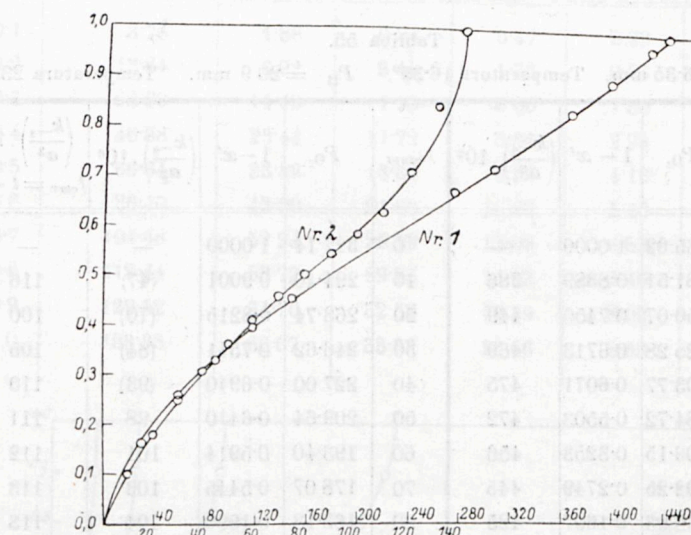
t_{minut}	P_{O_2}	$1 - x'$	$\left(\frac{k_{-2}}{a^3}\right) \cdot 10^6$	t_{minut}	P_{O_2}	$1 - x'$	$\left(\frac{k_{-2}}{a^3}\right) \cdot 10^6$	$\left(\frac{k_{-2}}{a^3}\right) \cdot 10^6$ $t_{corr} = t - 6$
0	335.62	1.0000	—	0	327.14	1.0000	—	—
30	281.51	0.8389	386	10	294.40	0.9001	(47)	116
60	250.07	0.7450	449	20	268.74	0.8215	(70)	100
90	225.28	0.6713	469	30	246.62	0.7541	(84)	105
120	203.77	0.6071	475	40	227.00	0.6940	(93)	110
150	184.72	0.5503	472	50	209.64	0.6410	98	111
275	109.15	0.3253	456	60	193.40	0.5914	101	112
305	92.25	0.2749	445	70	178.07	0.5445	103	113
365	53.93	0.1607	425	80	163.18	0.4990	104	113
395	32.57	0.0970	411	90	149.38	0.4567	104	112
425	8.85	0.0264	391	100	136.39	0.4171	104	110
440	0.00	0.0000	379	110	121.15	0.3704	105	111
			433	120	94.29	0.2883	111	117
				130	50.35	0.1539	120	(126)
				140	0.00	0.0000	119	(124)
							107	111

Kolumna 4 tablicy 55 podaje wartości współczynnika szybkości $\frac{k_{-2}}{a^3}$, obliczone według równania całkowego (104). Jak widzimy wartości te są naogół dosyć stałe, oscylują nieprawidłowo około ich średniej arytmetycznej, nie wykazując ani stałego spadku, ani też wzrostu. Że zaś ich odstępstwa od średniej arytmetycznej są dosyć

¹⁾ E. J. Russel, J. Chem. Soc. **83**, 1280, (1903).

znaczne, to nie można się dziwić, zwłaszcza, jeśli się uwzględni trudności odnośnych pomiarów, szczególnie trudność osiągnięcia stałej temperatury na powierzchni fosforu.

Załączony rysunek 26 ilustruje przebieg w czasie pomienionych dwóch doświadczeń, przy czym na obu krzywych reakcji widać dokładnie występowanie w połowie przemiany punktu zwrotnego, odpowiadającego minimum szybkości.



Rys. 26.

Analogiczny przebieg wykazuje proces rozkładu kwasu etylo-siarkowego na etylen oraz kwas siarkowy, którego szybkość w temperaturze 99° badał Kreman¹⁾. Odpowiednie pomiary były jednak nazbyt niedokładne, ażeby mogły służyć do sprawdzenia słuszności równania szybkości (103).

12. Szybkości początkowe i końcowe reakcyj autokatalitycznych. Kończąc szczegółowe omawianie ośmiu typów równań szybkości autokatalizy prostej, zrobmy obecnie przegląd cech charakterystycznych odpowiednich procesów chemicznych. Za tego rodzaju cechy najbardziej znamienne pod względem kinetycznym można uważać szybkości początkowe i końcowe pomienionych reakcyj oraz wzajemne kombinacje tych szybkości. Wychodząc z tego

¹⁾ R. Kreman, Monatsh. **31**, 218 (1910).

punktu widzenia, otrzymujemy następujące zestawienie tych cech dla poszczególnych typów równań szybkości.

Typ	Równanie szybkości	Szybkość początkowa v_0	Szybkość końcowa v_∞
I	$\frac{dx}{dt} = kx^m(a-x)^n$	0	0
II	$\frac{dx}{dt} = k \frac{(a-x)^n}{x^m}$	∞	0
III	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^p(a-x)^n$	c	0
IV	$\frac{dx}{dt} = k \frac{(a-x)^n}{(a-x)^p}$		
	dla a) $n-p > 0$	c	0
	" b) $n-p = 0$	c	c
	" c) $n-p < 0$	c	∞
V	$\frac{dx}{dt} = kx^m(a-x)^p(a-x)^n$	0	0
VI	$\frac{dx}{dt} = kx^m \frac{(a-x)^n}{(a-x)^p}$		
	dla a) $n-p > 0$	0	0
	" b) $n-p = 0$	0	c
	" c) $n-p < 0$	0	∞
VII	$\frac{dx}{dt} = k \frac{(a-x)^p(a-x)^n}{x^m}$	∞	0
VIII	$\frac{dx}{dt} = k \frac{(a-x)^n}{x^m(a-x)^p}$		
	dla a) $n-p > 0$	∞	0
	" b) $n-p = 0$	∞	c
	" c) $n-p < 0$	∞	∞

Jak widać z powyższego zestawienia, równania szybkości reakcyj autokatalizy prostej obejmują wszelkie możliwe kombinacje wartości szybkości początkowych z wartościami szybkości końcowych. Liczba tych kombinacji wynosi 9 i każda z nich występuje w powyższej tabeli, jak to okazuje następujące drugie zestawienie schematyczne.

Szybkość początkowa v_0	Szybkość końcowa v_∞	Typ równania szybkości
0	0	I, V, VI ^a
	c	VI ^b
	∞	VI ^c
c	0	III, IV ^a
	c	IV ^b
	∞	IV ^c
∞	0	II, VII, VIII ^a
	c	VIII ^b
	∞	VIII ^c

Uprzednio omawiane reakcje popędowe jednokierunkowe, reakcje popędowe odwracalne oraz reakcje popędowe katalityczne odpowiadały tylko jedynej kombinacji szybkości początkowej skończonej, większej od zera, z szybkością końcową nieskończenie małą — zerową. Reakcje autokatalityczne wyczerpują wszystkie możliwe kombinacje wartości szybkości początkowych z wartościami szybkości końcowych, a tem samem znakomicie rozszerzają dotychczasowe ramy kinetyki formalnej.

13. Rząd równań szybkości jako cecha kinetyczna. Rząd czyli stopień równań szybkości uważano dotychczas w kinetyce chemicznej za jedyne, a zarazem wystarczające kryterjum rozpoznawcze, decydujące w sposób jednoznaczny o mechanizmie drobinowo-kinetycznym odpowiednich procesów chemicznych. Ten punkt widzenia można było uznawać w znacznej mierze za słuszny i racjonalny, dopóki ograniczano się wyłącznie tylko do równań przebiegu reakcyj popędowych jednokierunkowych. W zastosowaniu do reakcyj odwracalnych oraz katalitycznych, w szczególności zaś w zastosowaniu do reakcyj autokatalitycznych, rząd równań szybkości traci znaczną część swej wartości diagnostycznej. Z poniższego bowiem zestawienia równań szybkości reakcyj autokatalitycznych wynika samo przez się, że pojęcie autokatalizy znakomicie rozszerza dotychczasową skalę stopni tych równań, a zarazem jaskrawo uwidocznił nam fakt, że stopień równania szybkości, a drobinowość odpowiedniego procesu chemicznego, przedstawiają dwa całkiem różne pojęcia teoretyczne, tylko częściowo od siebie zależne.

Rozpatrywane dotychczas równania szybkości procesów auto-

katalitycznych można podzielić według ich stopnia czyli rzędu na następujące kategorie:

a) *Równania szybkości rzędu 3-go ujemnego.*

Cecha kinetyczna: $t_1 : t_2 = a_1^4 : a_2^4$

$$\frac{dx'}{dt} = \frac{k_{-3}}{a^4} \cdot \frac{1}{x'^2(1-x')}$$

b) *Równania szybkości rzędu 2-go ujemnego.*

Cecha kinetyczna: $t_1 : t_2 = a_1^3 : a_2^3$

$$\frac{dx'}{dt} = \frac{k_{-2}}{a^3} \cdot \frac{1}{x'^2}$$

$$\frac{dx'}{dt} = \frac{k_{-2}}{a^3} \cdot \frac{1}{x'(1-x')}$$

c) *Równania szybkości rzędu $1\frac{1}{2}$ -go ujemnego.*

Cecha kinetyczna: $t_1 : t_2 = \sqrt{a_1^5} : \sqrt{a_2^5}$

$$\frac{dx'}{dt} = \frac{k_{-3/2}}{\sqrt{a^5}} \cdot \frac{1}{(1-x')\sqrt{x'}}$$

d) *Równania szybkości rzędu 1-go ujemnego.*

Cecha kinetyczna: $t_1 : t_2 = a_1^2 : a_2^2$

$$\frac{dx'}{dt} = \frac{k_{-1}}{a^2} \cdot \frac{(1-x')}{x'^2}$$

$$\frac{dx'}{dt} = \frac{k_{-1}}{a^2} \cdot \frac{1}{(1-x')}$$

$$\frac{dx'}{dt} = \frac{k_{-1}}{a^2} \cdot \frac{1}{x'}$$

e) *Równania szybkości rzędu $\frac{1}{2}$ -go ujemnego.*

Cecha kinetyczna: $t_1 : t_2 = \sqrt{a_1^3} : \sqrt{a_2^3}$

$$\frac{dx'}{dt} = \frac{k_{-1/2}}{\sqrt{a^3}} \cdot \frac{\sqrt{x'}}{(1-x')}$$

$$\frac{dx'}{dt} = \frac{k_{-1/2}}{\sqrt{a^3}} \cdot \frac{1}{\sqrt{x'}}$$

f) *Równania szybkości rzędu 0-ego.*

Cecha kinetyczna: $t_1 : t_2 = a_1 : a_2$

$$\frac{dx'}{dt} = \frac{k_0}{a} \cdot \frac{(1-x')}{x'}$$

$$\frac{dx'}{dt} = \frac{k_0}{a} \cdot \frac{(1-x')^2}{x'^2},$$

$$\frac{dx'}{dt} = \frac{k_0}{a},$$

$$\frac{dx'}{dt} = \frac{k_0}{a} \cdot \frac{x'}{(1-x')}.$$

g) *Równania szybkości rzędu $1/2$ -go dodatniego.*

Cecha kinetyczna: $t_1 : t_2 = \sqrt{a_1} : \sqrt{a_2}$

$$\frac{dx'}{dt} = \frac{k_{+1/2}}{\sqrt{a}} \cdot \sqrt{1-x'},$$

$$\frac{dx'}{dt} = \frac{k_{+1/2}}{\sqrt{a}} \cdot \frac{(1-x')}{\sqrt{x'}},$$

$$\frac{dx'}{dt} = \frac{k_{+1/2}}{\sqrt{a}} \cdot \sqrt{x'},$$

h) *Równania szybkości rzędu 1-go dodatniego.*

Cecha kinetyczna: $t_1 = t_2 = t_3 \dots$

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

$$\frac{dx'}{dt} = k_1 \frac{(1-x')^2}{x'},$$

$$\frac{dx'}{dt} = k_1 x',$$

$$\frac{dx'}{dt} = k_1 \frac{x'^2}{(1-x')}.$$

i) *Równania szybkości rzędu $1 1/2$ -go dodatniego.*

Cecha kinetyczna: $t_1 : t_2 = \sqrt{a_2} : \sqrt{a_1}$

$$\frac{dx'}{dt} = k_{3/2} \sqrt{a} \cdot \sqrt{x'} (1-x'),$$

$$\frac{dx'}{dt} = k_{3/2} \sqrt{a} \cdot \frac{(1-x')^2}{\sqrt{x'}},$$

$$\frac{dx'}{dt} = k_{3/2} \sqrt{(1-x')^3}.$$

k) Równania szybkości rzędu 2-go dodatniego.

Cecha kinetyczna: $t_1 : t_2 = a_2 : a_1$

$$\frac{dx'}{dt} = k_2 a (1 - x')^2,$$

$$\frac{dx'}{dt} = k_2 a x' (1 - x'),$$

$$\frac{dx'}{dt} = k_2 a x'^2.$$

l) Równania szybkości rzędu $2^{1/2}$ -go dodatniego.Cecha kinetyczna: $t_1 : t_2 = \sqrt{a_2^3} : \sqrt{a_1^3}$

$$\frac{dx'}{dt} = k_{3/2} \sqrt{a^3} \cdot \sqrt{x'} (1 - x')^2.$$

m) Równania szybkości rzędu 3-go dodatniego.

Cecha kinetyczna: $t_1 : t_2 = a_2^3 : a_1^3$

$$\frac{dx'}{dt} = k a^3 (1 - x')^3,$$

$$\frac{dx'}{dt} = k_3 a^3 x' (1 - x')^2,$$

$$\frac{dx'}{dt} = k_3 a^3 x'^2 (1 - x').$$

n) Równania szybkości rzędu 4-go dodatniego.

Cecha kinetyczna: $t_1 : t_2 = a_2^4 : a_1^4$

$$\frac{dx'}{dt} = k_4 a^4 (1 - x')^4,$$

$$\frac{dx'}{dt} = k_4 a^4 x'^2 (1 - x')^2.$$

Z zestawienia tego wyniku przedewszystkiem, że prócz rzędów całkowitych możemy mieć również rzędy ułamkowe, a dalej że prócz rzędów dodatnich istnieją również rzędy ujemne, nie wyłączając rzędu zerowego. Mamy przeto następującą skalę rzędów równań szybkości, rozciągającą się po obu stronach zera

$$\dots - 3, - 2^{1/2}, - 2, - 1^{1/2}, - 1, - 1/2, 0, + 1/2, + 1, + 1^{1/2}, + 2, + 2^{1/2}, + 3 \dots$$

A dalej zestawienie to mówi nam, iż ten sam rząd czyli ten sam stopień równania szybkości mogą wykazywać procesy che-

miczne, których istota polega na całkiem różnym mechanizmie drobinowym.

Wobec tych faktów doświadczalnych, samo oznaczenie rzędu danego procesu chemicznego, bynajmniej nie decyduje w sposób jednoznaczny o jego mechanizmie drobinowo-kinetycznym, a zatem i o kształcie odpowiedniego równania szybkości. Znajomość wszakże rzędu danej reakcji ogranicza liczbę możliwych typów równań szybkości do pewnego minimum, a tem samem znakomicie ułatwia wykrycie i uzasadnienie właściwego równania szybkości, wyrażającego rzeczywisty przebieg danego procesu w czasie.

Z uwzględnieniem tych ograniczeń i zastrzeżeń, oznaczenie rzędu równań szybkości zachowa nadal swą wartość praktyczną, jako najważniejszy środek diagnostyczny kinetyki chemicznej.

14. Podporządkowanie wpływów autokatalitycznych pod prawo działania mas. Omawiając reakcje katalityczne wykazaliśmy, że dają się one całkowicie podporządkować pod prawo działania mas, mianowicie ich mechanizm drobinowo-kinetyczny daje się w zupełności wytłumaczyć zapomocą hipotezy o przebiegu tych procesów bądźto przez reakcje pośrednie, bądź też przez stany równowagi przejściowej, przede wszystkim przez stany równowagi jonowej.

W trakcie rozbioru równań szybkości reakcyj autokatalitycznych, w szczególności przy omawianiu niektórych lepiej zbadanych przykładów konkretnych na pomienione działania autokatalityczne, podaliśmy jednocześnie wytłumaczenie ich szczególnego mechanizmu drobinowo-kinetycznego, wytłumaczenie sprowadzające się w istocie swej również do założenia o stanach równowagi przejściowej, bądźto jonowej bądź też hydrolitycznej.

Tłumaczenie to podaliśmy tylko dla kilku przykładów konkretnych, mianowicie w tych przypadkach, gdy zostało ono przez odpowiednich badaczy należycie uzasadnione danymi eksperymentalnymi.

Poza temi już wspomnianymi faktami znamy jeszcze cały szereg innych, zaczerpniętych z prac doświadczalnych Goldschmidta, Arrhenius'a, Bodenstein'a, Skrabala, Brunner'a i innych, w których mechanizm drobinowy różnych procesów autokatalitycznych dał się sprowadzić również do stanów równowagi przejściowej.

Uogólniając te fakty, możemy twierdzić, że mechanizm drobinowo-kinetyczny wszystkich typów reakcyj autokatalitycznych da

się niewątpliwie wytłumaczyć zapomocą założenia o stanach równowagi przejściowej oraz założenia o reakcjach pośrednich. W jaki sposób należałoby dowód ten przeprowadzić w każdym poszczególnym przypadku, to inna kwestja. Narazie brak w tym względzie reguł i wskazówek ogólnych, ale brak tylko dlatego, iż znajomość kinetyki poszczególnych typów reakcyj autokatalitycznych znajduje się dopiero w zaczątkach. Gdy dla każdego z tych typów poznamy dokładniej ich mechanizm drobinowo-kinetyczny, wówczas dojdziemy niewątpliwie do ustanowienia reguł ogólnych, pozwalających zgóry przewidywać i ściśle definiować owe dające się tak trudno uchwycić stany równowagi przejściowej

Słuszność tego poglądu upatruję między innemi w tem, iż do tego samego wniosku, że stany równowag przejściowych dadzą się wyznaczać zapomocą pomiarów kinetycznych, doszedł prof. Skrabal na całkiem innej drodze, na zasadzie innych faktów oraz rozumowań.

15. Metodyka badań doświadczalnych reakcyj autokatalitycznych. Metodyka badań doświadczalnych reakcyj autokatalitycznych w zasadzie nie różni się niczem od metodyki badań uprzednio omawianych reakcyj popędowych oraz reakcyj katalitycznych. Jednakże dopiero bliższe zapoznanie się z wielorakością typów równań szybkości reakcyj autokatalitycznych pozwala nam zrozumieć niedostateczność oraz fragmentaryczność dotychczas stosowanych metod kinetycznych, a tem samem pozwala wskazać reguły zasadnicze, których owa metodyka winna się trzymać.

Reguły te dadzą się sprowadzić do następujących:

a) *Wybór początkowego stężenia substancyj reagujących.* Stężenie substancyj reagujących należy brać stale w tym stosunku drobinowym, w jakim pomienione substancje występują w równaniu stechiometrycznem, wyrażajacem chemizm danego procesu. Dla tego bowiem stosunku przyjmują równania szybkości postać najprostszą, a tem samem najłatwiej dającą się sprawdzić zapomocą niewielkiej liczby pomiarów doświadczalnych. Dotyczy to przedewszystkiem pomiarów zasadniczych.

b) *Przebieg reakcji.* Nie można zadawałniać się zbadaniem początkowego przebiegu danej reakcji, lecz należy zawsze przestudjować cały jej przebieg od początku aż do końca. Bowiem tylko wówczas otrzymamy pełny, niesfałszowany jej obraz, tylko wówczas uchronimy się od wniosków przedwczesnych, najczęściej błędnych.

c) *Graficzne przedstawienie przebiegu reakcji.* W badaniach kinetycznych metoda graficznego przedstawienia przebiegu reakcji w czasie posiada pierwszorzędne znaczenie zarówno metodyczne, jak i rozpoznawcze. W zasadzie wyniki wszelkich pomiarów szybkości reakcji chemicznych winny być natychmiast przedstawiane graficznie. Z kształtu bowiem oraz przebiegu danej krzywej reakcji widzimy od razu, czy użyta metoda pomiarów jest dostatecznie ścisła i czuła oraz czy dany proces przebiega w sposób prawidłowy. Ponadto z samego kształtu otrzymanych krzywych reakcji możemy wyciągać pewne wnioski również co do charakteru i kształtu odpowiednich równań szybkości. Ażeby móc nadać tym wnioskom charakter bardziej ścisły — ilościowy, należy koniecznie posilkować się stężeniami względniemi, czyli procentowemi zmianami stężenia substancji reagujących.

Posiadając album wzorcowych krzywych reakcji, dający się z łatwością skonstruować z danych liczbowych, któreśmy swego czasu przytoczyli i wykreślając w tych samych rozmiarach przebieg badanych procesów chemicznych, możemy z porównania tych krzywych doświadczalnych z krzywymi albumu oznaczyć bardzo łatwo nie tylko kształt poszukiwanego równania szybkości, ale w przybliżeniu nawet i wartość odpowiedniego współczynnika szybkości.

W ten sposób zaoszczędzimy bardzo dużo czasu traconego zazwyczaj na bezużyteczne próby obliczeniowe wykonywane na chybił trafił.

d) *Oznaczenie rzędu równania szybkości.* Oznaczenie „rzędu” danej reakcji stanowi dotychczas jeden z najważniejszych środków teoretyczno-praktycznych, prowadzących do poznania kształtu poszukiwanego równania szybkości. Z różnych metod stosowanych do wyznaczania rzędu reakcji, metoda całkowita Ostwald’a, jest jedną z najprostszych, a przytem dających wyniki naogół najpewniejsze. Stosowanie tej metody ułatwia znakomicie graficzne przedstawienie przebiegu badanych procesów. Z otrzymanych bowiem tą drogą krzywych reakcji można z łatwością wyznaczyć czasy potrzebne dla osiągnięcia tego samego stopnia przemiany substratu reakcji w układach o różnym stężeniu początkowym tego substratu. Mając zaś te dane, możemy zapomocą rachunku obliczyć wartość wykładnika m , występującego w równaniu

$$t_1 a_1^{\pm m} = t_2 a_2^{\pm m} = t_3 a_3^{\pm m},$$

a mianowicie

$$\pm m = \frac{\ln \frac{t_1}{t_2}}{\ln \frac{a_1}{a_2}} = \frac{\log \frac{t_1}{t_2}}{\log \frac{a_1}{a_2}},$$

skąd otrzymujemy na rząd reakcji

$$n = \pm m + 1.$$

Ażeby móc w całości polegać na otrzymanych tą drogą wynikach, należy prześledzić przebieg danej reakcji przynajmniej dla 4 różnych początkowych stężeń (a_1, a_2, a_3, a_4) jej substratu, a z otrzymanych krzywych reakcji wyznaczyć czasy, w których zostają osiągnięte przynajmniej cztery różne stopnie przemiany (np. $x' = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$).

W przypadkach reakcyj wielodrobinowych, bardziej zawiłych, oznaczenie sumarycznego rzędu n równania szybkości jeszcze nie wystarcza dla należytego sformułowania tego równania. W tym celu konieczna jest znajomość stopnia, w jakim występują w pomienionym równaniu stężenia poszczególnych substratów reakcji, zatem $(a - x), (b - x), (c - x)$ i t. d. Oznaczenie tych poszczególnych stopni daje się w wielu przypadkach osiągnąć zapomocą Ostwald'owskiej metody izolacji.

Metoda zatem całkowita oraz metoda izolacji winny być stale stosowane w badaniach kinetycznych, jeśli badania te mają rzeczywście doprowadzić do gruntownego wyświeetlenia mechanizmu drobinowo-kinetycznego studjowanych procesów chemicznych.

e) *Ostateczne uzasadnienie równań szybkości.* Wymienione dotychczas kategorie pomiarów doświadczalnych nie wystarczają dla zupełnego ugruntowania słuszności i stosowalności wyprowadzonych równań szybkości. W tym celu należy w każdym przypadku konkretnym przekonać się, czy doświadczenie potwierdza słuszność wszystkich wniosków teoretycznych, dających się wyprowadzić z danego równania szybkości. Zwłaszcza w przypadku reakcyj autokatalitycznych należy zbadać, które z produktów, względnie substratów reakcji, powodują przyspieszenie autokatalityczne i mianowicie jakiego rodzaju przyspieszenie. Dlatego niezbędne jest przeprowadzenie pomiarów szybkości z roztworami zawierającymi nadmiar zarówno poszczególnych substratów, jak i produktów reakcji.

f) Mechanizm drobinowo-kinetyczny procesów chemicznych. Wykrycie oraz udowodnienie słuszności równania szybkości, według którego przebiega w czasie dany proces chemiczny, bynajmniej nie wyczerpuje zadań kinetyki chemicznej. Głównym bowiem celem i zadaniem kinetyki formalnej jest poznanie i wyświetlenie mechanizmu drobinowo-kinetycznego każdej badanej reakcji chemicznej. W przypadku prostych reakcyj popędowych oraz reakcyj odwracalnych wykrycie i ustanowienie równania szybkości rozstrzyga zazwyczaj i kwestję mechanizmu drobinowo-kinetycznego danego procesu, zwłaszcza wówczas, gdy to równanie szybkości odpowiada całkowicie równaniu stechiometrycznemu, wyrażającemu materialną stronę chemizmu owego procesu. W przypadkach natomiast reakcyj katalitycznych i autokatalitycznych oraz naogół reakcyj bardziej zawiłych, których równania szybkości nie odpowiadają ich równaniom stechiometrycznym, należy stale dążyć do tego, by przez odpowiednie zmiany warunków doświadczalnych dojść do wyświetlenia wewnętrznego ukrytego mechanizmu drobinowego tych procesów. W jaki sposób i na jakiej drodze cel ten da się osiągnąć najpewniej, przy użyciu minimalnego nakładu pracy, — na to trudno podać jakąś regułę ogólną. W tym kierunku otwiera się szerokie pole dla intuicji i inicjatywy każdego samodzielnego badacza.