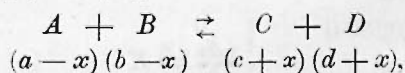


III.

Kinetyka reakcyj popędowych odwracalnych.

1. Wstęp. Drugą bardzo ważną, z wielu względów nadzwyczaj ciekawą kategorię procesów chemicznych, stanowią reakcje popędowe odwracalne, t. j. takie reakcje, które nie dobiegają do końca, lecz prowadzą do stanów równowagi chemicznej. Niestety kinetyka tych reakcyj jest dotychczas bardzo niedostatecznie opracowana, a że we własnych moich rozważaniach również niezbyt daleko zaszedłem w tym kierunku, więc też kinetykę tych reakcyj odwracalnych potraktuję pobieżnie, szkicując tylko najważniejsze jej punkty.

Jak już zaznaczyłem w wstępie historycznym, Guldberg i Waage, byli pierwsi, którzy w r. 1867 zajęli się sprawą szybkości reakcyj odwracalnych i położyli pierwsze podstawy ich teoretycznego traktowania. Nawiązując do dawniejszych badań Berthelota i Péan de Saint Gilles'a nad procesami esteryfikacji, rozpatrują oni wytwarzające się w tych procesach stany równowagi chemicznej z punktu widzenia kinetycznego. Mianowicie rozumują oni w sposób następujący. Jeśli mamy do czynienia z procesem chemicznym, wyrażającym się symbolicznie wzorem stechiometrycznym



zatem z procesem ograniczonym, prowadzącym ostatecznie do stanu równowagi chemicznej, to równowagę tę należy rozpatrywać jako równowagę dynamiczną, powstałą w ten sposób, iż w każdym momencie czasu powstaje z A i B taka ilość substancyj C i D , jaka ilość substancyj C i D zamienia się z powrotem na substancje A i B .

Szybkość działania substancji A na B wyrazi się ogólnie równaniem

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

szybkość zaś reakcji odwrotnej równaniem różniczkowym

$$-\frac{dx''}{dt} = k_2 (c + x) (d + x).$$

W rezultacie przeto obserwowana doświadczalnie szybkość pomienionej reakcji będzie wypadkową obu tych przeciwnych sobie procesów czyli, że wyrazi się równaniem

$$(1) \quad \frac{dx}{dt} = k_1 (a - x) (b - x) - k_2 (c + x) (d + x).$$

Z chwilą wytworzenia się równowagi chemicznej, po upływie czasu bardzo długiego, szybkości obu przeciwnych procesów cząstkowych zrównają się, zatem wypadkowa ich szybkość stanie się równa zeru, czyli

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a - x) (b - x) - k_2 (c + x) (d + x) = 0.$$

Nastanie to dla pewnej określonej wartości na x , np. dla $x = x_r$. Dla tego przypadku będziemy przeto mieli

$$k_1 (a - x_r) (b - x_r) = k_2 (c + x_r) (d + x_r),$$

skąd

$$(2) \quad \frac{k_1}{k_2} = \frac{(c + x_r) (d + x_r)}{(a - x_r) (b - x_r)}.$$

Otóż wiadomo skądinąd, że prawa strona tego równania nie jest niczem innym jak stałą równowagi chemicznej K pomienionego drocesu.

$$K = \frac{(c + x_r) (d + x_r)}{(a - x_r) (b - x_r)},$$

zatem

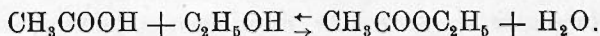
$$(3) \quad \frac{k_1}{k_2} = K$$

czyli, że stała równowagi chemicznej wyraża się stosunkiem współczynników szybkości obu przeciwnych sobie procesów chemicznych.

Słuszność tego twierdzenia dowiedli Guldberg i Waage tylko w grubym przybliżeniu i w dodatku tylko częściowo. Ścisły dowód doświadczalny kinetycznej natury równowagi chemicznej dostarczył dopiero Knoblauch w r. 1897, na przykładzie tego samego procesu esteryfikacji.

Poniżej podaję wyniki tych badań Knoblauch'a, lecz nie w oryginalnem przedstawieniu samego autora, które jest nieco zawile, a w uproszczonym wykładzie van't Hoffa¹⁾.

Knoblauch badał szybkość powstawania octanu etylu z kwasu octowego i alkoholu etylowego, zatem szybkość procesu wyrażającego się wzorem



W tym celu brał on roztwory zawierające w litrze 1 gramodrobinę CH_3COOH z 12·756 gramodrobinami alkoholu i 12·756 gramodrobinami wody i mierzył szybkość powstawania estru. Z drugiej strony brał roztwory zawierające w litrze wody 1 gramodrobinę estru z 12·215 molami wody i 12·215 molami alkoholu i badał szybkość zmydlania się estru. Ze jednak w temperaturze 25° oba te procesy przebiegają nadzwyczaj powoli, więc celem ich przyspieszenia dodawał Knoblauch do obu pomienionych mieszanin po 0·491 moli kwasu solnego, przyspieszającego katalitycznie pomienione reakcje.

W samym początku zarówno jednego, jak i drugiego z tych procesów, reakcja odwrotna nie odgrywa prawie żadnej roli, zatem ze zmiany stężenia kwasu octowego w czasie, możemy sądzić o szybkości powstawania estru. Jeśli oznaczymy przez c_k , c_a , c_e , c_w — stężenia drobinowe kwasu, alkoholu, estru i wody, to z pomiarów Knoblauch'a dają się obliczyć w przybliżeniu następujące szybkości początkowe. Przedewszystkiem dla procesu esteryfikacji mamy:

t min.	Δc_e	$\frac{\Delta c_e}{\Delta t}$
0	0	} 0 00302 307 298 504
44	0·1327	
53	0·1628	
62	0·1847	
70	0·2128	

czyli przeciętnie

$$\frac{\Delta c_e}{\Delta t} = 0·00303.$$

¹⁾ J. H. van't Hoff, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie, Dresden 1898, t. 1, str. 200.

A że szybkość powstawania estru wyraża się równaniem

$$\frac{dc_e}{dt} = k_1 c_k \cdot c_a,$$

początkowe zaś stężenia kwasu i alkoholu wynosiły

$$c_k = 1.0 \quad , \quad c_a = 12.756,$$

przeto

$$k_1 = \frac{0.00303}{12.756} = 0.000238.$$

Szybkość rozkładu estru była badana w układzie zawierającym w litrze 1 mol estru na 12.215 moli alkoholu, 12.215 moli wody i 0.491 moli kwasu solnego. Wyniki tych pomiarów były następujące:

t min.	Δc_k	$\frac{\Delta c_k}{\Delta t}$
0	0	0.000996
78	0.077	
86	0.0862	0.001003
94	0.093	
		0.000989,

czyli przeciętnie

$$\frac{\Delta c_k}{\Delta t} = 0.000996.$$

Że zaś szybkość powstawania kwasu z estru wyraża się równaniem

$$\frac{dc_k}{dt} = k_2 c_e \cdot c_w,$$

a stężenia początkowe tych substancyj wynosiły

$$c_e = 1.0 \quad , \quad c_w = 12.215,$$

przeto

$$k_2 = \frac{0.000996}{12.215} = 0.0000815.$$

Stała równowagi pomienionego procesu wyprowadza się z równania

$$c_e \cdot c_w = K c_k c_a,$$

zatem

$$K = \frac{c_e c_w}{c_k c_a}.$$

Według Guldberg'a i Waage'go winna się ona wyrażać stosunkiem współczynników szybkości obu przeciwnych sobie procesów, czyli

$$K = \frac{k_1}{k_2}.$$

Otóż ową stałą równowagi oznaczył Knoblauch niezależnie ze stosunku stężeń poszczególnych substancyj w stanie równowagi. Mianowicie znalazł on, iż w stanie równowagi wytworzyło się w pierwszej z pomienionych mieszanin 0.7144 moli estru. Zatem w stanie równowagi stężenia poszczególnych substancyj były następujące:

$$c_e = 0.7144 \qquad c_w = 12.756 + 0.7144$$

$$c_k = 1 - 0.7144 \qquad c_a = 12.756 - 0.7144,$$

skąd otrzymujemy na stałą równowagi

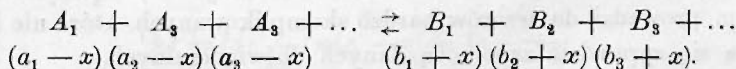
$$K = \frac{0.7144 \cdot 13.4704}{0.2856 \cdot 12.0416} = 2.84,$$

podczas gdy ze stosunku współczynników szybkości wynika

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{0.000238}{0.0000815} = 2.92.$$

Powyższe liczby zgadzają się ze sobą w granicach błędów doświadczalnych. Zatem równowaga chemiczna jest istotnie charakteru kinetycznego.

2. Podział równań szybkości reakcyj odwracalnych. Po stwierdzeniu kinetycznego charakteru zjawisk równowagi chemicznej, możemy przejść do szczegółowego omówienia kinetyki reakcyj odwracalnych. W tym celu weźmy jakąkolwiek reakcję odwracalną, której chemizm wyraża się ogólnem równaniem stechiometrycznem:



Szybkość przebiegu w czasie tego rodzaju procesu wyrazi się równaniem różniczkowem

$$(4) \quad \frac{dx}{dt} = k_1(a_1 - x)(a_2 - x)(a_3 - x) \dots - k_2(b_1 + x)(b_2 + x)(b_3 + x) \dots$$

Celem uproszczenia tego równania założmy, że substancje reagujące $A_1, A_2, A_3 \dots$ wzięto w ilościach równoważnych, że przeto ich stężenia $a_1 = a_2 = a_3 \dots = a$, oraz, iż na początku działania produkt reakcji jest nieobecny, zatem $b_1 = b_2 = b_3 \dots = 0$.

Wobec tego uprzednie nasze równanie szybkości przyjmie postać następującą

$$(5) \quad \frac{dx}{dt} = k_1 (a - x)^m - k_2 x^n.$$

Procesy odwracalne, których szybkość wyraża się powyższem równaniem ogólnem, można podzielić na dwie zasadniczo różne grupy, na procesy, w których reakcje prosta i odwrotna są tego samego stopnia czyli rzędu oraz na procesy, w których pomienione reakcje cząstkowe wykazują różny stopień. Stosownie do tego będziemy mieli równania szybkości stopnia jednorodnego dla których ($m = n$)

$$(6) \quad \frac{dx}{dt} = k_1 (a - x)^m - k_2 x^m$$

oraz równania szybkości rzędu niejednorodnego ($m \neq n$)

$$(7) \quad \frac{dx}{dt} = k_1 (a - x)^m - k_2 x^n.$$

Pierwsza kategoria powyższych równań różniczkowych łatwo się całkuje, a jak później zobaczymy, te ich całki dają się sprowadzić w gruncie rzeczy do tych samych typów, co całki równań szybkości prostych reakcyj popędowych. Zatem to wszystko, co powiedziano o matematycznym oraz doświadczalnym traktowaniu szybkości reakcyj popędowych, daje się zastosować z pewnemi ograniczeniami również i do reakcyj odwracalnych stopnia jednorodnego.

Natomiast otrzymanie całek równań szybkości stopnia niejednorodnego nastrocza pewne trudności matematyczne, a przedewszystkiem prowadzi do wzorów bardzo skomplikowanych, które nie łatwo dają się sprawdzić zapomocą danych doświadczalnych.

Z tego też względu dotychczas zajmowano się wyłącznie niemal kinetyką reakcyj odwracalnych rzędów jednorodnych, podczas gdy kinetyka reakcyj odwracalnych rzędów niejednorodnych pozostała prawie nietknięta, oczekując na swe opracowanie współdziałania matematyków z fizyko-chemikami.

W dalszym wykładzie z konieczności ograniczę się do krótkiego omówienia wyłącznie tylko kinetyki reakcyj odwracalnych rzędów jednorodnych.

3. Reakcje odwracalne rzędów jednorodnych. Ogólne równanie na szybkość reakcyj odwracalnych rzędu jednorodnego miało postać

$$(6) \quad \frac{dx}{dt} = k_1 (a - x)^m - k_2 x^m.$$

Nadając wykładnikowi m konkretne wartości liczbowe np. zakładając $m = 1, 2, 3$ i t. d., otrzymujemy równania szybkości reakcyj odwracalnych stopnia pierwszego, drugiego, trzeciego i t. d. Rozpatrzmy równania te nieco bardziej szczegółowo.

a) Reakcje odwracalne rzędu pierwszego: $A_1 \rightleftharpoons A_2$.

Szybkość reakcyj odwracalnych rzędu pierwszego wyraża się równaniem różniczkowym

$$(8) \quad \frac{dx}{dt} = k_1 (a - x) - k_2 x,$$

które z łatwością daje się przekształcić na następujące

$$(9) \quad \frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2) \left(\frac{k_1 a}{k_1 + k_2} - x \right).$$

Zakładając w tem ostatniem $(k_1 + k_2) = k$ oraz $\frac{k_1 a}{k_1 + k_2} = c$, otrzymamy

$$(10) \quad \frac{dx}{dt} = k (c - x),$$

czyli innemi słowy równanie szybkości reakcyj popędowych stopnia pierwszego.

Całka tego ostatniego ma postać

$$(11) \quad kt = \ln c - \ln (c - x) = \ln \frac{c}{c - x},$$

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

Podstawiając w tem równaniu na k i c ich wartości rzeczywiste, otrzymamy ostatecznie jako całkę równania (9) następujące wyrażenie

$$(12) \quad (k_1 + k_2) = \frac{1}{t} \ln \frac{\left(\frac{k_1 a}{k_1 + k_2} \right)}{\left(\frac{k_1 a}{k_1 + k_2} - x \right)}.$$

Ażeby równanie to móc poddać sprawdzeniu doświadczalnemu należy uprzednio wyznaczyć stosunek obu współczynników szybkości $\frac{k_1}{k_2} = K$, czyli innymi słowy oznaczyć stałą równowagi chemicznej, danego procesu. Jak wiadomo równowaga ta jest charakteru dynamicznego i zostaje osiągnięta z chwilą, gdy szybkości obu przeciwnych sobie reakcyj cząstkowych staną się jednakowe. Dla stanu przeto równowagi chemicznej mamy

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_2x = 0,$$

przyczem zmienna x osiąga wówczas pewną wartość określoną, którą oznaczamy przez x_r , zatem $x = x_r$. Wstawiając tę wartość do uprzedniego równania, otrzymamy

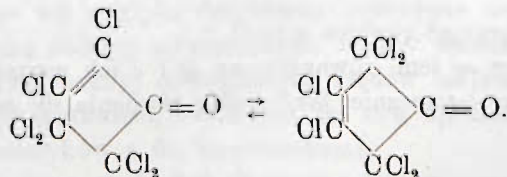
$$(13) \quad K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{x_r}{a - x_r},$$

wobec czego równanie całkowe (12) przyjmie ostatecznie postać

$$(14) \quad (k_1 + k_2)t = \ln \frac{\frac{Ka}{K+1}}{\left(\frac{Ka}{K+1} - x\right)} = \ln \frac{Ka}{Ka - (K+1)x}.$$

Pierwsze doświadczalne sprawdzenie słuszności tego równania całkowego zawdzięczamy Küsterowi¹⁾, który w r. 1895 zbadał szybkość przebiegu izomeryzacji $\beta\gamma$ -sześciokloroketocyklopentenu w $\gamma\gamma$ -sześciokloroketocyklopenten w stanie stopionym, w temperaturze 210.5°.

Pomieniona reakcja jest ograniczona i prowadzi do stanów równowagi wyrażających się wzorem:



¹⁾ F. W. Küster, Z. physik. Chem. **18**, 161, (1895) oraz F. W. Küster u. A. Thiel, Lehrbuch d. allgem., physikal. u. theoretischen Chemie, Heidelberg 1913, t. 1, str. 526—534.

Küster zbadał szybkość przemiany $\beta\gamma$ — pentenu w $\gamma\gamma$ — penten, zarówno jak i reakcji odwrotnej (patrz rys. 5) i otrzymał dla obu tych przemian następujące dane liczbowe podane w tablicach 11 i 12.

Tablica 11.

Przemiana $\beta\gamma$ — pentenu w $\gamma\gamma$ — penten.

t	x	$k_1 + k_2$	k_1	k_2
0	0	—	—	—
1	0.046	0.0551	0.0205	0.0346
2	0.085	540	201	339
4	0.148	525	195	330
8	0.255	586	218	368
15	0.330	532	198	334
36	0.382	542	202	340
∞	0.386	0.0546	0.0203	0.0343

Tablica 12.

Przemiana $\gamma\gamma$ — pentenu w $\beta\gamma$ — penten.

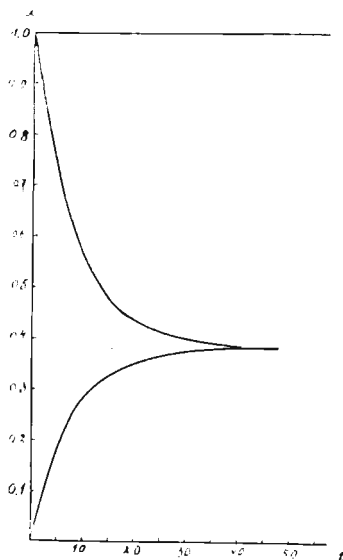
t	x	$k_1 + k_2$	k_1	k_2
0	0	—	—	—
1	0.073	0.0550	0.0205	0.0345
2	0.130	517	192	325
4	0.241	516	192	324
8	0.383	530	197	333
16	0.537	563	209	354
32	0.605	571	212	359
∞	0.614	0.0541	0.0201	0.0340

Podane w tych tablicach wartości na sumę współczynników szybkości ($k_1 + k_2$) zostały obliczone z równania (14) przyjmując dla stałej równowagi $K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{x_r}{1 - x_r} = \frac{0.386}{0.614} = 0.628$.

Jak widzimy z powyższych danych, zgodność wartości liczbowych na $k_1 + k_2$ jest w obu przypadkach zupełnie wystarczająca, ze stosunku zaś otrzymanych tą drogą współczynników szybkości

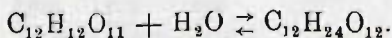
$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{0.0202}{0.0341} = 0.592,$$

wynika dla stałej równowagi chemicznej K wartość 0.592, dostatecznie bliska do bezpośrednio oznaczonej 0.628.



Rys. 5.

Inny przykład reakcji odwracalnej pierwszego stopnia przedstawia zjawisko birotacji cukru mlekowego. Chemizm tego procesu polega na zamianie formy laktonowej cukru mlekowego w postać wodnianową i wyraża się wzorem



Szybkość przebiegu w czasie obu tych parcyjnych procesów w rozeńczonych wodnych roztworach badał polarymetrycznie C. S. Hudson¹⁾, który też znalazł, iż wyraża się ona wzorem różniczkowym

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_2x,$$

¹⁾ C. S. Hudson, Z. physik. chem. **44**, 487, (1903).

który dla danego przypadku przyjmuje następującą postać całkową:

$$(k_1 + k_2) = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha - \alpha_\infty},$$

przyczem α_0 , α oraz α_∞ oznaczają skręcalności badanych roztworów na początku reakcji, po upływie czasu t oraz po upływie bardzo długiego przeciągu czasu, czyli w stanie równowagi.

Wprowadzając do równania szybkości (8) reakcyj odwracalnych stopnia pierwszego pojęcie stężenia względnego, czyli przyjmując

$$x = \alpha x'$$

otrzymamy dla tego równania następującą postać

$$(15) \quad \frac{dx'}{dt} = k_1 (1 - x') - k_2 x',$$

a zakładając $\frac{k_2}{k_1} = K'$ i $K' = \frac{1 - x'_r}{x'_r}$

$$(16) \quad \frac{dx'}{dt} = k_1 [1 - (1 + K') x'].$$

Całkując zaś to ostatnie równanie i przyjmując dla $t = 0$ również $x' = 0$, będziemy mieli

$$(17) \quad k_1 = \frac{1}{(1 + K') t} \ln \frac{1}{1 - (1 + K') x'},$$

zatem postać analogiczną do równań szybkości reakcyj jednodrobinowych rzędu pierwszego, ponieważ stała równowagi chemicznej nie zmienia się ze zmianą początkowego stężenia substratu reakcji (a).

Dla tego samego stopnia przemiany substratu reakcji $x' = \beta$, a dla różnych początkowych jego stężeń $a_1, a_2, a_3 \dots$ otrzymamy zależność następującą

$$(18) \quad t_1 = t_2 = t_3 = \dots,$$

która orzeka, iż w układach o różnym początkowym stężeniu substratu reakcji, ten sam stopień przemiany zostaje osiągnęty w tym samym czasie, czyli, że czas przemiany jest niezależny od początkowego stężenia substratu reakcji.

Zależność ta, stanowiąca cechę charakterystyczną wszelkich reakcyj pierwszego stopnia, pozwala nam zarazem wyznaczać ich stopień w sposób pewny i ścisły.

Przedstawiając bowiem graficznie przebieg odwracalnej reakcji stopnia pierwszego (wyrażony w jednostkach stężenia względnego) dla różnych początkowych stężeń jej substratu, powinniśmy otrzymać krzywe reakcji, które będą się wzajemnie pokrywały czyli zlewały.

Niestety, dotychczas nie zostało to jeszcze uczynione przez żadnego z badaczy, studujących szybkość reakcyj odwracalnych. Otwiera się przeto w tym kierunku wdzięczne pole dla przyszłych pracowników na niwie kinetyki chemicznej.

b) Reakcje odwracalne rzędu drugiego.

Ogólny uproszczony wzór na szybkość reakcyj odwracalnych rzędu drugiego ma postać

$$(19) \quad \frac{dx}{dt} = k_1 (a - x)^2 - k_2 x^2.$$

Wprowadzając do tego równania odrazu stężenia względne czyli wstawiając $x = ax'$ oraz przyjmując

$$\frac{k_2}{k_1} = K',$$

otrzymamy

$$(20) \quad \frac{dx'}{dt} = ak_1 [(1 - x')^2 - K'x'^2].$$

Stąd otrzymamy jako całkę nieoznaczoną wyrażenie

$$ak_1 t = \int \frac{dx'}{[1 - 2x' + (1 - K')x'^2]},$$

$$ak_1 t = \frac{1}{2\sqrt{K'}} \ln \frac{(1 - K')x' - (1 + \sqrt{K'})}{(1 - K')x' - (1 - \sqrt{K'})} + C.$$

Zakładając zaś dla $t = 0$ również $x' = 0$, będziemy mieli

$$(21) \quad ak_1 t = \frac{1}{2\sqrt{K'}} \ln \frac{[(1 - K')x' - (1 + \sqrt{K'})](1 - \sqrt{K'})}{[(1 - K')x' - (1 - \sqrt{K'})](1 + \sqrt{K'})},$$

zatem postać różną od równania całkowego reakcyj popędowych stopnia drugiego. Uwzględniając jednakże niezależność stałej równowagi chemicznej $K' = \frac{(1 - x')^2}{x'^2}$ od początkowego stężenia substratu reakcji, otrzymamy z powyższego równania całkowego dla różnych

początkowych stężeń substratu reakcji, zatem dla a_1, a_2, a_3, \dots , a tego samego stopnia jego przemiany, czyli dla $x' = \beta$, zależność

$$(22) \quad a_1 t_1 = a_2 t_2 = a_3 t_3 = \dots,$$

czyli, że czasy, w których zostaje osiągnięty ten sam stopień przemiany substratu reakcji winny być odwrotnie proporcjonalne do początkowych stężeń owego substratu.

Jest to przeto ta sama zależność, która charakteryzowała przebieg reakcyj popędowych stopnia drugiego.

Zależność ta daje nam możliwość oznaczania stopnia reakcyj odwracalnych rzędu drugiego w sposób zupełnie ścisły, z pomiarów przebiegu owych reakcyj dla różnych początkowych stężeń ich substratu.

Jak już uprzednio zaznaczyłem, pierwszego, aczkolwiek tylko częściowego sprawdzenia doświadczalnego słuszności równania różniczkowego (19), dokonali Guldberg i Waage już w r. 1867. Ścisły i zupełny dowód stosowalności tego równania podał wszakże dopiero Knoblauch w r. 1897, o czym uprzednio była mowa.

Poza tem istnieje bardzo mało prac doświadczalnych nad kinetyką reakcyj odwracalnych stopnia drugiego, przyczem wszystkie one są dosyć fragmentaryczne i niezupełne. Dotychczas ani jedna reakcja odwracalna nie została wszechstronnie zbadana z punktu widzenia kinetycznego, ani jedna ze znanych prac nie zajęła się sprawdzeniem doświadczalnem wszystkich ważniejszych konsekwencyj, wynikających z odnośnych równań szybkości.

Zatem w dziedzinie kinetyki reakcyj odwracalnych pozostaje jeszcze prawie wszystko do zrobienia. To co dotychczas w tym kierunku uczyniono, można określić najwyżej jako wstępne badania orjentacyjne.

Reakcyj odwracalnych rzędu 3-go oraz rzędów wyższych nie znamy ani jednej.

4. Reakcje odwracalne rzędów niejednorodnych.

Ogólne równanie szybkości reakcyj odwracalnych rzędów niejednorodnych miało postać

$$(7) \quad \frac{dx}{dt} = k_1 (a - x)^m - k_2 x^n.$$

Dla jednego z najprostszycch przypadków, mianowicie dla $m=1$, $n=2$ będziemy przeto mieli

$$(23) \quad \frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_2x^2.$$

Wprowadzając do tego ostatniego równania stężenia względne, zakładając zatem $x = ax'$, otrzymamy

$$(24) \quad \frac{dx'}{dt} = k_1(1-x') - k_2ax'^2,$$

a przyjmując $\frac{k_2}{k_1} = K'$, będziemy mieli ostatecznie

$$(25) \quad \frac{dx'}{dt} = k_1[(1-x') - K'ax'^2].$$

W przypadku, gdy dla $t=0$ również $x'=0$, całka tego ostatniego równania różniczkowego przyjmie postać następującą

$$(26) \quad k_1t = \frac{1}{\sqrt{1+4K'a}} \ln \frac{(2K'x' + 1 + \sqrt{1+4K'a})(\sqrt{1+4K'a} - 1)}{(-2K'x' - 1 + \sqrt{1+4K'a})(1 + \sqrt{1+4K'a})}.$$

Prawa strona tego równania zawiera prócz zmiennej x' również i początkowe stężenie substratu reakcji a oraz stałą równowagi chemicznej K' , zatem stopień tego rodzaju równań szybkości nie daje się wyznaczać metodą całkową Ostwald'a. Pochodzi to stąd, że równowaga chemiczna tego rodzaju reakcyj przesuwą się wraz z rozcieńczeniem całego układu na prawo.

Mianowicie z chwilą wytworzenia się równowagi, gdy osiągnięty zostanie stopień przemiany $x' = x'_r$, wypadkowa szybkość przemiany staje się równą zeru, czyli

$$\frac{dx'}{dt} = k_1(1-x'_r) - ak_2x_r'^2 = 0,$$

skąd otrzymujemy na stałą równowagi

$$(27) \quad K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{ax_r'^2}{1-x_r'}.$$

Jeżeli przeto początkowe stężenie substratu reakcji a zostanie zmniejszone, czyli innemi słowy, gdy rozcieńczymy cały układ, to

ażeby stała równowagi K zachowała uprzednią swą wielkość, musi koniecznie wzrosnąć x' , czyli stopień przemiany.

Do oznaczania stopnia obu równań szybkości cząstkowych reakcyj odwracalnych rzędów niejednorodnych nadaje się wyłącznie tylko omówiona uprzednio metoda różnicowa van't Hoff'a. A że metoda ta jest tylko przybliżona, więc też i badanie doświadczalne szybkości reakcyj odwracalnych rzędów niejednorodnych jest bardzo utrudnione.

Być może z tego też względu kinetyka tych reakcyj pozostała dotychczas prawie zupełnie nietknięta. Z wyjątkiem kilku prac doświadczalnych, bardzo jednostronnych i dorywczych, nie posiadamy w tym kierunku ani jednego bardziej wyczerpującego badania.

Kończąc na tem omawianie kinetyki reakcyj odwracalnych, muszę raz jeszcze zaznaczyć i zaakcentować, że ten odłam dynamiki chemicznej przedstawia bardzo wdzięczne pole dla przyszłych pracowników doświadczalnych.
