

II.

Kinetyka reakcyj popędowych jednokierunkowych.

1. Wstęp. Cała kinetyka chemiczna, zarówno jak i statyka chemiczna opiera się na t. zw. „prawie działania mas“, sformułowanem ściśle poraz pierwszy przez Berthollet'a w r. 1799 i podanem przezeń za zasadę naczelną wszelkich działań chemicznych. Prawo to orzeka, że działania chemiczne są wprost proporcjonalne do mas chemicznych substancyj reagujących. Zatem i szybkość przemian chemicznych winna być przedewszystkiem proporcjonalną do mas chemicznych substancyj działających, czyli do ich stężeń drobinowych.

Zasadę tę przyjął swego czasu Wilhelmy za podstawę swej definicji szybkości reakcyj chemicznych. Na niej oparli swoje wywody teoretyczne również Harcourt i Esson, Lemoine, a wreszcie i van't Hoff.

Jeśli przeto wyobrazimy sobie dowolny jednokierunkowy proces chemiczny, wyrażający się symbolicznie wzorem stechiometrycznym



zatem proces, w którym biorą czynny udział substancje $A, B, C \dots$ i jeśli oznaczmy przez a, b, c początkowe stężenia drobinowe tych substancyj, przez $a-x, b-x, c-x, \dots$ stężenia tychże substancyj po upływie czasu t , przez x zaś — odpowiednie stężenia produktów tej reakcji A', B', C' , — to szybkość przebiegu w czasie takiego procesu chemicznego, czyli zmiana stężenia substancyj reagujących w momencie czasu t , wyrazi się ogólnie wzorem

$$(1) \quad v = - \frac{d(a-x)}{dt}.$$

Według van't Hoff'a, tak zdefiniowana szybkość reakcyj winna być wprost proporcjonalna do iloczynu każdorazowych stężeń substancyj reagujących, czyli

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

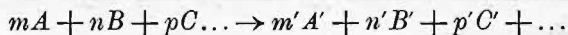
skąd

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

W przypadku zatem, jeśli początkowe stężenia substancyj reagujących A , B , C byłyby jednakowe, czyli dla $a=b=c$, otrzymalibyśmy na szybkość reakcji równanie różniczkowe

$$(4) \quad \frac{dx}{dt} = k(a-x)(a-x)(a-x) = k(a-x)^3.$$

Możemy stąd wyciągnąć wniosek, że w przypadku jeszcze bardziej ogólnym, gdy będą wzajemnie na się działały nie pojedyncze drobiny, lecz np. m drobin substancji A , z n drobinami substancji B oraz p drobinami substancji C , zatem w przypadku reakcji wyrażającej się równaniem stechiometrycznym



szybkość tego rodzaju procesu wyrazi się równaniem różniczkowym

$$(5) \quad \frac{dx}{dt} = k(a-x)^m(b-x)^n(c-x)^p \dots$$

To ostatnie równanie przedstawia ogólny wyraz matematyczny na szybkość t. zw. popędowych procesów chemicznych jednokierunkowych, przebiegających w układach jednorodnych, bądź pomiędzy substancjami gazowymi, bądź też pomiędzy substancjami, znajdującymi się w stanie roztworu.

Pod nazwą „popędowe” rozumiemy procesy chemiczne, zaczynające się z pewną skończoną szybkością, która w miarę postępu danego działania stale maleje aż do zera. Z tego punktu widzenia możnaby procesy te przyrównać do zmian szybkości pocisku wylatującego z lufy armatniej, lub do zmian szybkości kuli toczącej się po równej powierzchni.

Sumę wykładników $m+n+p$ równania różniczkowego (5) nazywają w matematyce rzędem czyli stopniem pomienionego równania. Stąd też suma tychże wykładników oznacza w kinetyce chemicznej rząd, czyli stopień danej reakcji chemicznej.

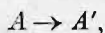
Zdefiniowana w powyższy sposób szybkość procesów chemicznych jest niczem innym, jak ich szybkością w danym momencie czasu, szybkością, wyrażającą się stosunkiem nieskończenie małej zmiany stężenia do odpowiadającego tej zmianie nieskończenie małego okresu czasu. Tego rodzaju stosunki wielkości nieskończenie małych, zwane w matematyce ilorazami różniczkowymi lub pochodnymi różniczkowymi, są naogół niedostępne badaniom doświadczalnemu, możemy bowiem obserwować, a zatem i mierzyć, tylko skończone zmiany pewnych wielkości, zachodzące w skończonych odstępach czasu. Jakkolwiek czułych użylibyśmy przyrządów pomiarowych, pozwalających nam śledzić zmiany stężenia, jak małymi uczynilibyśmy odstęp czasu odpowiadające owym zmianom, to jednak obserwowane bezpośrednio stosunki dwu tych wielkości $\frac{\Delta x}{\Delta t}$, tylko w grubym przybliżeniu odpowiadałyby ilorazowi różniczkowemu $\frac{dx}{dt}$

$$\lim \left[\frac{\Delta x}{\Delta t} \right]_{t \rightarrow 0} = \frac{dx}{dt}.$$

Chcąc przeto poddać wyprowadzone powyżej ogólne równanie różniczkowe na szybkość reakcyj chemicznych (5) sprawdzeniu doświadczalnemu, należy równanie to przedewszystkiem scałkować, czyli innymi słowy należy znaleźć taką funkcję zmiennych x i t , której pochodna przedstawia dane równanie szybkości.

Ten proces całkowania równań różniczkowych na szybkość reakcyj chemicznych nastrocza pewne trudności, dlatego też musimy mu poświęcić więcej czasu, rozpatrując szczegółowo każde poszczególne równanie.

2. Reakcje jednodrobinowe. W przypadku procesów chemicznych, w których bierze czynny udział tylko jedna jedyna substancja, czyli w przypadku reakcyj jednodrobinowych, wyrażających się wzorem stechiometrycznym



równanie różniczkowe szybkości przyjmie postać

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

W równaniu tem występuje stały współczynnik proporcjonalności k_1 , nazywany współczynnikiem szybkości, względnie stałą szybkości, której znaczenie jest następujące. Jeśli uczynić

początkowe stężenie a substancji reagującej równe jedności, $a = 1$, i utrzymywać owo stężenie stale na tym samym poziomie, to w takim razie szybkość reakcji wyrazi się wzorem

$$v = \frac{dx}{dt} = k_1,$$

to znaczy, że współczynnik szybkości k_1 wyraża szybkość danego procesu przy stałym jednostkowym stężeniu substancji lub substancji reagujących.

Celem scałkowania równania różniczkowego (6) należy naprzód dokonać rozdziálu zmiennych

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

a następnie wykonać samo całkowanie. Otrzymamy wówczas

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

skąd na całkę nieoznaczoną będziemy mieli

$$(7) \quad k_1 t = -\ln(a-x) + C,$$

w którym to wyrażeniu \ln — oznacza logorytm naturalny, zaś C — dowolną stałą całkowania. Ażeby móc wyznaczyć tę dowolną stałą całkową C , trzeba wykonać proces całkowania w granicach pewnych określonych wartości początkowych i końcowych zmiennych t i x . Te wartości graniczne winny odpowiadać warunkom doświadczenia. Załóżmy przeto ogólnie, że poczynamy obserwować przebieg danego procesu w czasie od chwili $t = 0$, gdyż już $x = x_0$ badanej substancji A uległo przemianie na substancję A' . Proces ten dobiegnie do końca w czasie $t = t_\infty$, gdy $x = a$.

Wprowadzając powyższe warunki do nieoznaczonego równania całkowego (7), otrzymamy

$$C = \ln(a - x_0),$$

skąd

$$k_1 t = -\ln(a-x) + \ln(a-x_0),$$

a więc

$$(8) \quad k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{(a-x_0)}{(a-x)}.$$

W razie, jeśli dla $t = 0$ przyjmiemy również $x = 0$, to otrzymamy

$$C = \ln a$$

skąd

$$(9) \quad k_1 t = \ln \frac{a}{(a-x)},$$

czyli

$$\frac{a}{a-x} = e^{k_1 t},$$

albo

$$\frac{a-x}{a} = e^{-k_1 t},$$

skąd ostatecznie

$$(10) \quad x = a(1 - e^{-k_1 t}).$$

Równanie (8) i (9) pozwala nam obliczać z danych doświadczalnych na t i x wartość liczbową współczynnika szybkości k i w ten sposób sprawdzać stałość tego współczynnika. Do tego rodzaju obliczeń dogodniejsze są jednak w użyciu logarytmy dziesiętne (\log) od logarytmów naturalnych (\ln). By przejść od jednych do drugich, należy pomnożyć wartości logarytmów dziesiętnych przez ich moduł, czyli przez 2.302, bowiem

$$\ln a = 2.30259 \log a.$$

Wprowadzając tę zmianę do wzorów (8) i (9) otrzymamy ostatecznie na współczynnik szybkości następujące wyrażenia

$$(8 \text{ a}) \quad k_1 = \frac{2.30259}{t} \log \frac{(a-x_0)}{(a-x)},$$

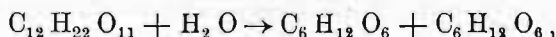
względnie

$$(9 \text{ a}) \quad k_1 = \frac{2.30259}{t} \log \frac{a}{(a-x)}.$$

Zastosujmy obecnie te wzory do obliczenia współczynnika szybkości jakiejkolwiek konkretnej reakcji jednodrobinowej. Jak wiadomo, Wilhelmy¹⁾ pierwszy wykonał systematyczne pomiary szybkości reakcji chemicznej, mianowicie zbadał on przebieg w czasie procesu inwersji cukru trzcinowego w wodnych roztworach pod katalitycznym wpływem silnych kwasów. W tych warunkach każda drobina cukru trzcinowego, pobierając drobinę wody, rozpada się

¹⁾ L. Wilhelmy, Fogg. Ann. 81, 413 (1850); Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften. Nr. 29, Leipzig 1891.

na drobinę cukru gronowego oraz drobinę cukru owocowego (fruktozy). Proces ten wyraża się równaniem stechiometrycznym:



przedstawia zatem w gruncie rzeczy reakcję dwudrobinową, której szybkość powinna odpowiadać równaniu

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (a - x)(b - x).$$

Że jednak w rozcieńczonych wodnych roztworach mamy do czynienia z bardzo wielkim nadmiarem wody, przeto stężenie wody b można przyjąć za wielkość stałą. Wobec tego szybkość procesu inwersji wyrazi się równaniem różniczkowym

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

czyli równaniem rzędu pierwszego.

Przebieg procesu inwersji cukru trzcinowego w czasie daje się wygodnie śledzić zapomocą pomiarów polarymetrycznych, bowiem roztwory cukru trzcinowego skręcają płaszczyznę światła spolaryzowanego bardzo silnie na prawo, z produktów zaś jego hydrolizy cukier gronowy skręca płaszczyznę światła spolaryzowanego wprawdzie również na prawo, lecz zato cukier owocowy (fruktoza) zwraca ją na lewo i to w stopniu nieco silniejszym aniżeli cukier gronowy na prawo. Jeśli przeto silnie prawoskrętny roztwór cukru trzcinowego zostanie całkowicie zinwertowany na mieszaninę cukru gronowego i owocowego, to stanie się on słabo lewoskrętnym. Obserwowane zmiany kąta skręcania płaszczyzny polaryzacji są wprost proporcjonalne do odpowiadających im zmianom stężenia cukru trzcinowego, możemy je przeto wprowadzać do wzoru szybkości (8 a) na miejsce właściwych stężeń.

W tablicy (1) podaję zestawienie danych liczbowych jednego z doświadczeń Wilhelmy'ego, przytaczając pod t — czas obserwacji, pod α — wartości kątów odczytane w polarymetrze, pod Δ odchylenia od średniej wartości liczbowej stałej szybkości k_1 , pod $\% \Delta$ zaś te same odchylenia wyrażone w procentach.

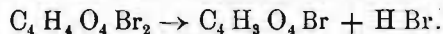
$$k = \frac{2.302}{t} \log \frac{\alpha_0}{\alpha_0 - \alpha}.$$

Tablica 1.

t min.	α	$\log \frac{\alpha_0}{\alpha_0 - \alpha}$	$k_1 \cdot 10^6$	Δ	$\% \Delta$
0	46.75°	—	—	—	—
15	43.75	0.0204	313.0	— 7.0	— 2.2
30	41.00	0.0399	306.2	— 13.8	— 4.3
45	38.25	0.0605	309.4	— 10.6	— 3.3
60	35.75	0.0799	306.6	— 13.4	— 4.2
75	33.25	0.1003	307.8	— 12.2	— 3.8
90	30.75	0.1217	311.2	— 8.8	— 2.7
105	28.25	0.1441	315.6	— 4.4	— 1.4
120	26.00	0.1655	317.5	— 2.5	— 0.8
150	22.00	0.1981	304.1	— 15.9	— 5.0
180	18.25	0.2480	317.3	— 2.7	— 0.8
210	15.00	0.2880	315.6	— 4.4	— 1.4
240	11.50	0.3358	322.1	+ 2.1	+ 0.7
270	8.25	0.3851	328.0	— 8.0	— 2.5
330	2.75	0.4843	337.3	+ 17.3	+ 5.4
390	— 1.75	0.5842	345.1	+ 25.1	+ 7.8
450	— 4.50	0.6611	338.6	+ 18.6	+ 5.8
510	— 7.00	0.7447	336.8	+ 16.8	+ 5.2
570	— 8.75	0.8142	329.4	+ 9.4	+ 2.9
630	— 10.80	0.8737	319.1	— 0.9	— 0.3
∞	— 18.70	—	—	—	—
			320.0		

W chwili rozpoczęcia pomiarów, t. j. dla $t = 0$, kąt skręcania wynosił $\alpha_0 + 46.75^\circ$, po upływie zaś bardzo długiego okresu czasu $t = \infty$, $\alpha_\infty = -18.70^\circ$. Całkowita przeto zmiana kąta skręcania, zmiana odpowiadająca początkowej ilości cukru trzcinowego, wynosiła $a = \alpha_0 - \alpha_\infty = 46.75^\circ - (-18.70^\circ) = 65.45^\circ$. Stosownie do tego $x = 46.75^\circ - \alpha$. Wstawiając te wartości na a oraz na $(a - x)$ do równania szybkości (8a), otrzymujemy na współczynnik szybkości szereg liczb, przytoczony w czwartej kolumnie tablicy (1). Liczby te wahają się koło wartości średniej 0.00320, a zauważone odstępstwa od niej nie przewyższają $\pm 7\%$. Jak na pierwsze pomiary szybkości, wykonane nadto w temperaturze niezbyt stałej, zgodność danych pomiarowych z wymaganiami teorii jest zupełnie zadowalniająca.

Jako dalszy przykład reakcji jednodrobinowej przytoczyłem w tablicy (2) dane liczbowe dotyczące procesu odszczepiania bromowodoru od kwasu dwubromobursztynowego:



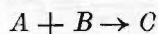
Szybkość tego procesu w wodnych roztworach w temperaturze 100°, zbadał van't Hoff¹⁾, śledząc jego przebieg zapomocą miareczkowania, miano bowiem roztworów wzrasta w miarę postępu reakcji wkońcu w stosunku 2 do 3. W tablicy tej x oznacza przyrost miana roztworu.

Tablica 2.

t minut	miano cm ³	x	$k_1 \cdot 10^4$	Δ	% Δ
0	10.21	0.00	—	—	—
2	10.53	0.32	324	+14	+4.5
4	10.79	0.58	302	— 8	—2.6
6	11.05	0.84	297	—13	+4.2
8	11.25	1.04	286	—24	—7.7
10	11.55	1.34	304	— 6	—1.9
13	11.94	1.73	318	+ 8	+2.6
16	12.29	2.08	327	+17	+5.5
19	12.53	2.31	318	+ 8	+2.6
22	12.84	2.63	329	+19	+6.1
26	13.03	2.82	308	— 2	—0.6
30	13.30	3.09	311	+ 1	+0.3
34	13.57	3.36	315	+ 5	+1.6
39	13.71	3.50	297	—13	—4.2
45	14.05	3.84	311	+ 1	+0.3
52	14.32	4.11	315	+ 5	+1.6
60	14.52	4.31	311	+ 1	+0.3
71	14.69	4.48	295	—15	—4.8
90	15.03	4.82	318	+ 8	+2.6
∞	15.32	5.11	—		
			310		

¹⁾ J. H. van't Hoff, Etudes de dynamique chimique, Amsterdam 1884, str. 14.

3. Reakcje dwudrobinowe. Szybkość reakcji dwudrobinowych ogólnego typu



wyraża się równaniem różniczkowym

$$(11) \quad \frac{dx}{dt} = k_2 (a - x)(b - x).$$

Celem scałkowania tego równania przeprowadzamy naprzód rozdział zmiennych

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

następnie zaś zważamy, że

$$\frac{1}{a - x} - \frac{1}{b - x} = \frac{b - a}{(a - x)(b - x)},$$

a zatem

$$\int \frac{dx}{(a - x)(b - x)} = \frac{1}{b - a} \int \left(\frac{dx}{a - x} - \frac{dx}{b - x} \right),$$

stąd

$$k_2 (b - a)t = -\ln(a - x) + \ln(b - x) + C$$

$$k_2 (b - a)t = \ln \frac{b - x}{a - x} + C.$$

Jeśli dla $t = 0$, $x = x_0$, to

$$C = -\ln \frac{b - x_0}{a - x_0},$$

zatem

$$k_2 (b - a)t = \ln \frac{(b - x)(a - x_0)}{(a - x)(b - x_0)},$$

skąd ostatecznie

$$(12) \quad k_2 = \frac{2.30259}{(b - a)t} \log \frac{(b - x)(a - x_0)}{(a - x)(b - x_0)}.$$

Jeśli zaś dla $t = 0$ przyjąć $x = 0$, to $C = -\ln \frac{b}{a}$

zatem

$$(13) \quad k_2 = \frac{1}{(b - a)t} \ln \frac{(b - x)a}{(a - x)b},$$

czyli

$$\frac{a(b-x)}{b(a-x)} = e^{k_2(b-a)t},$$

skąd ostatecznie

$$(14) \quad x = ab \cdot \frac{e^{k_2(b-a)t} - 1}{b e^{k_2(b-a)t} - a}.$$

W przypadku równoważnikowych ilości obu substancyj reagujących, gdy $a = b$, równanie szybkości przyjmuje postać nieco prostszą

$$(15) \quad \frac{dx}{dt} = k_2(a-x)^2,$$

która po scałkowaniu daje

$$k_2 t = \frac{1}{a-x} + C.$$

Gdy dla $t = 0$ przyjmą $x = x_0$ będziemy mieli $C = -\frac{1}{a-x_0}$

skąd

$$(16) \quad k_2 t = \frac{x - x_0}{(a-x)(a-x_0)},$$

a dla $t = 0, x = 0$ $C = -\frac{1}{a},$

skąd

$$(17) \quad k_2 = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}.$$

Powyższe równanie szybkości procesów dwudrobinowych zostało poraz pierwszy wyprowadzone, a zarazem pozornie sprawdzone doświadczalnie przez Harcourt'a i Esson'a¹⁾. Pierwszy wszakże przykład reakcji rzeczywiście dwudrobinowej zawdzięczamy dopiero Warder'owi²⁾, który w r. 1881 zbadał szybkość procesu zmydlania estrów w rozcieńczonych wodnych roztworach pod działaniem wodorotlenków potasowców.

W przypadku octanu etylowego oraz wodorotlenku sodowego, istota tego procesu wyraża się równaniem stechiometrycznym



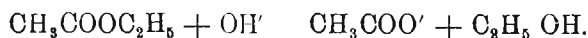
¹⁾ V. Harcourt and W. Esson, London philos. Trans. **156**. I. 193 (1866).

²⁾ A. Warder, Ber. **14**, 1561 (1881); oraz J. Am. Chem. Soc. **3** Nr. 5 (1882).

a uwzględniając dysocjację elektrolityczną równaniem



Że zaś ilość jonów sodowych, praktycznie rzeczy biorąc, nie ulega zmianie, więc ostatecznie pomieniony proces możemy wyrazić równaniem



W tablicy (3) podajemy dane liczbowe, zaczerpnięte z pomiarów W ar d e r'a, ilustrujące przebieg powyższego procesu w czasie.

Tablica 3.

t minut	$(a-x)$ w cm^3	(x) w cm^3	$\frac{x}{(a-x)}$	ak_2
0	16.00	0.0	—	—
5	10.24	5.76	0.563	0.113
15	6.13	9.87	1.601	0.107
25	4.32	11.68	2.705	0.108
35	3.41	12.59	3.69	0.106
55	2.31	13.69	5.94	0.108
120	1.10	14.90	13.55	0.113
∞	0	16.00	—	0.109

W przykładzie powyższym ilości estru octowego oraz wodorotlenku sodowego były równoważne, wobec czego obliczenie współczynnika szybkości zostało wykonane z pomocą wzoru (17).

Nieco inaczej stosunki te kształtują się, gdy mamy do czynienia z ilościami nierównoważnymi substancyj reagujących. Dla ilustracji również tego przypadku, przytaczam kilka danych zaczerpniętych z pracy Reicher'a ¹⁾ nad szybkością zmydlania tego samego octanu etylowego roztworami wodorotlenku sodowego (tabl. 4).

W pierwszej serii powyższych pomiarów stężenie wodorotlenku sodowego było przeszło dwa razy większe od stężenia octanu etylowego, w drugiej serii istniał nieznaczny nadmiar estru, w trzeciej zaś stężenie estru było prawie dwa razy większe od stężenia wodorotlenku sodowego. Tem niemniej wartości liczbowe współczynnika szybkości k_2 , obliczone według wzoru (13) okazały się we wszystkich

¹⁾ Reicher, Ann. 228, 257 (1885).

Tablica 4.

Temp. 15·8°.

t minut	Na OH $a - x$	Ester $b - x$	k_2
0	0·6209	0·2903	—
374	0·5433	0·2127	0·0347
628	0·5060	0·1754	0·0348
1048	0·4628	0·1322	0·0343
1359	0·4387	0·1081	0·0344
∞	0·3306	0·0	0·0345
0	0·3509	0·3853	—
329	0·3042	0·3386	0·0350
645	0·2710	0·3054	0·0345
947	0·2461	0·2805	0·0342
∞	0·0	0·0344	0·0346
0	0·3910	0·6593	—
342	0·2885	0·5568	0·0346
670	0·2239	0·4922	0·0347
888	0·1925	0·4605	0·0345
1103	0·1677	0·4350	0·0344
∞	0·0	0·2683	0·0345

trzech przypadkach identyczne, tak jak tego wymaga teoria. Z podanej bowiem uprzednio definicji współczynnika szybkości wynika, iż wyraża on ilość gramodrobin czyli ilość moli estru, ulegających zmydleniu w ciągu jednej minuty, jeśli początkowe stężenia estru i wodorotlenku utrzymywać stale na poziomie jednego mola w litrze roztworu.

4. Reakcje trójdrobinowe. Ogólne równanie szybkości reakcyj trójdrobinowych ma postać

$$(18) \quad \frac{dx}{dt} = k_3(a-x)(b-x)(c-x),$$

w przypadku zaś równoważnych ilości wszystkich trzech substancji reagujących

$$(19) \quad \frac{dx}{dt} = k_3 (a - x)^3.$$

Całkując to równanie otrzymujemy

$$k_3 t = \int \frac{dx}{(a - x)^3}.$$

Całka prawej strony tego równania daje się wyprowadzić z pomocą podstawienia $a - x = z$. Tą drogą otrzymujemy jako całkę nieoznaczoną

$$k_3 t = \frac{1}{2(a - x)^2} + C,$$

zakładając zaś dla $t = 0$, również $x = 0$, będziemy mieli

$$C = -\frac{1}{2a^2},$$

skąd

$$(20) \quad k_3 t = \frac{(2a - x)x}{2a^2(a - x)^2}.$$

Dla ilości nierównoważnych, oraz przy założeniu, iż dla $t = 0$, również $x = 0$, otrzymuje się następujące wyrażenie całkowite

$$(21) \quad (a - b)(a - c)(b - c)k_3 t = (b - c) \ln \frac{a}{a - x} + (c - a) \ln \frac{b}{b - x} + \\ + (a - b) \ln \frac{c}{c - x}.$$

Jak uprzednio zaznaczyłem, długi czas napróżno szukano konkretnych przykładów na reakcje trójdrobinowe. Dopiero w r. 1895 skonstatował Arthur Noyes¹⁾ w przypadku reakcji zachodzącej pomiędzy chlorkiem żelazowym a chlorkiem cynawym, wyrażającej się wzorem stechiometrycznym:

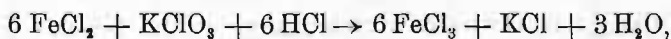


pierwszy przypadek reakcji chemicznej przebiegającej w czasie według równania szybkości trzeciego rzędu.

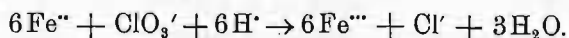
Następnie tenże sam fizyko-chemik amerykański dowiódł, że

¹⁾ A. A. Noyes, Z. physik. Chem. 16, 546 (1895).

badana przez Hood'a¹⁾ w r. 1878 reakcja, zachodząca pomiędzy chlorkiem żelazawym, chloranem potasu oraz kwasem solnym, przebiega również według równania szybkości trzeciego stopnia. Reakcja ta wyraża się zazwyczaj wzorem stechiometrycznym:



lub uwzględniając dysocjację związków na jony wzorem



Dla tego ostatniego przypadku przytaczamy następujące zestawienie danych pomiarowych, zaczerpnięte z pracy Noyes'a i Wason'a²⁾.

Tablica 5.

Stężenia normalne			<i>t</i>	<i>x</i> miano	<i>a-x</i> miano	<i>k</i> ₃ · 10 ⁷
FeCl ₂	KClO ₃	HCl				
0·1	0·1	0·1	0	—	24·72	—
			5	1·19	23·53	171
			15	3·02	21·70	162
			35	5·88	18·85	168
			60	8·12	16·60	166
			110	11·17	13·55	173
			170	12·98	11·74	165
						168
0·1	0·1	0·3	0	—	24·72	—
			5	3·32	21·40	174
			12	6·49	18·23	170
			22	9·52	15·20	168
			35	12·25	12·47	174
			55	14·54	10·18	177
			85	16·97	7·75	166
						171
0·1	0·1	0·5	0	—	24·72	—
			1	1·16	23·56	163
			3	3·48	21·24	181
			7	6·96	17·76	189
			12	9·72	15·00	185
			22	13·24	11·48	185
			37	16·12	8·60	182
						181

¹⁾ J. J. Hood, Phil. Mag. (5) **6**, 371; **8**, 121; **20**, 323 (1878—1885).

²⁾ A. A. Noyes u. R. S. Wason, Z. physik. Chem. **22**, 210 (1897).

Stężenia normalne			t	α miano	$a - \alpha$ miano	$k_3 \cdot 10^7$
FeCl_2	KClO_3	HCl				
0.05	0.05	0.2	0	—	24.72	—
			5	1.10	23.62	153
			15	3.18	21.54	164
			50	8.02	16.70	165
			100	11.86	12.86	162
			160	14.65	10.07	165
			250	16.90	7.82	160
						161
0.1	0.05	0.2	0	—	49.44	—
			5	2.30	47.14	157
			12	4.80	44.64	160
			40	11.74	37.70	164
			70	15.53	33.91	161
			110	18.49	30.95	154
			170	21.04	28.40	149
						158
0.05	0.1	0.2	0	—	24.72	—
			5	2.17	22.55	161
			12	5.00	19.72	166
			22	8.07	16.65	169
			40	11.92	12.80	168
			70	15.89	8.83	160
			110	18.82	5.90	162
						164
0.2	0.2	0.2	0	—	49.44	—
			1	1.94	47.50	170
			2	3.74	45.70	175
			4	6.74	42.70	174
			7	10.26	39.20	170
			15	16.61	32.83	173
			25	21.29	28.15	170
						172
						168.3

Prócz reakcji chemicznych rzędu trzeciego, znane są również poszczególne, aczkolwiek bardzo nieliczne przypadki reakcji rzędu czwartego, piątego, a nawet i ósmego. Jednakże mechanizm drobinowo-kinetyczny tych procesów wyższych stopni nie został dotychczas należycie wyjaśniony, więc też nie będziemy się nad nimi zastanawiali.

Z przytoczonych powyżej danych doświadczalnych, zarówno jak i z rezultatów serek niewymienionych badań eksperymentalnych, wynika niewątpliwie, że przebieg reakcji chemicznych w czasie zależy przede wszystkim od mechanizmu drobinowo-kinetycznego.

tycznego tych procesów oraz, iż podlega on prawom ogólnym, analogicznym do praw fizycznych, rządzących tego rodzaju zjawiskami, jak np. przepływem ciepła z ciał gorących do zimnych, lub dyfuzją substancyj rozpuszczonych. Pomienione prawa ogólne, znajdujące swój wyraz w wyprowadzonych uprzednio równaniach szybkości, nie zależą zupełnie od specyficznej natury samych substancyj reagujących, ani też od temperatury, zarówno jak od charakteru środowiska oraz wielu innych czynników ubocznych. Wszystkie te czynniki wpływają jedynie tylko na wielkość odnośnych współczynników szybkości. Z jednej strony zatem kształt równań szybkości, z drugiej zaś strony wartość liczbową współczynników szybkości charakteryzuje w sposób jednoznaczny przebieg każdej reakcji chemicznej w czasie.

Chemja zajmowała się dotychczas przeważnie tylko badaniami statycznych własności materji. Zwolna poczyną się ona jednak zapoznawać i z jej własnościami dynamicznymi. Gdy wyniki badań kinetycznych staną się zczasem bardziej obfite oraz bardziej systematyczne aniżeli obecnie, wówczas dla dokładnej charakterystyki każdej substancji chemicznej okaże się niezbędna nie tylko znajomość jej gęstości, temperatury krzepnięcia i wrzenia, jej współczynników załamania światła i t. p., ale również i znajomość potencjałów chemicznych oraz współczynników szybkości reakcyj, w jakie substancja ta wchodzi z innymi substancjami chemicznymi.

5. Pojęcie stężenia względnego oraz jego zastosowanie w kinetyce chemicznej. Zanim przejdziemy do omówienia metod doświadczalnego badania szybkości reakcyj chemicznych, zarówno jak i teorii szybkości reakcyj bardziej złożonych, musimy wprowadzić pewne nowe pojęcie znakomicie upraszczające równania szybkości, oraz pozwalające lepiej uwidocznic znamienne ich cechy. Pojęciem tem jest pojęcie t. zw. „stężenia względnego“, wprowadzone poraz pierwszy przez Lemoine'a¹⁾ już w r. 1893, lecz dotychczas zupełnie ignorowane i nie wyzyskane zarówno pod względem teoretycznym jak i praktycznym.

Kinetyka chemiczna operowała dotychczas w swych rozumowaniach oraz działaniach rachunkowych bezwzględniemi stężeniami, oznaczanemi zazwyczaj zapomocą liter a , $a - x$, x , b , $b - x$, i t. p., wyrażającemi się liczbą gramodrobin, czyli liczbą moli substancyj

¹⁾ G. Lemoine, Ann. Chim. (6) **30**, 300 (1893).

reagujących, zajmujących objętość jednego litra. Z punktu widzenia czysto metodycznego zwyczaj ten nie wydaje mi się być uzasadniony przede wszystkim z tego względu, iż w kinetyce chemicznej chodzi głównie o wykrycie zależności funkcjonalnych, zachodzących pomiędzy względniemi zmianami stężenia a czasem, w którym zmiany te przebiegają, czyli innemi słowy chodzi jej o poznanie kształtu matematycznego funkcji

$$x = f(t)$$

lub

$$t = \varphi(x).$$

W funkcji tej początkowe stężenie a substancyj reagujących występuje jako stały współczynnik, dający się, podobnie jak i współczynnik szybkości, wyrzucić poza nawias, przez co pomienione wzory zyskują na przejrzystości. Cel ten osiągamy¹⁾ zastąpieniem stężeń bezwzględnych przez stężenia względne, przyjmując każdorazowe stężenie początkowe substancyj reagujących równe jedności. Na miejsce przeto dawnych oznaczeń a , $a - x$, x wprowadzamy nowe oznaczenia 1 , $1 - x'$, x' , przy czem x' wzrasta od 0 do 1 . Ażeby jednak przez to uproszczenie wzory na szybkość nie straciły nic ze swej uprzedniej realności oraz ogólności, uskuteczniamy owo przejście od stężeń bezwzględnych do stężeń względnych w ten sposób, iż zakładamy $x = ax'$ i wprowadzamy wszędzie zamiast x owo ax' . Wówczas ogólne równanie szybkości reakcyj popędowych przyjmie postać

$$\frac{adx'}{dt} = k_n(a - ax')^n,$$

skąd

$$(22) \quad \frac{dx'}{dt} = k_n a^{n-1} (1 - x')^n.$$

To nowe równanie szybkości różni się od pierwotnego (4) tylko tem, iż występująca w niem zmienna x' wyraża nie rzeczywistą, bezwzględną, lecz względną (t. j. procentową) ilość powstającego produktu reakcji, bezwzględne zaś początkowe stężenie substratu reakcji występuje obok współczynnika szybkości k_n , jako współczynnik proporcjonalności.

Dzięki temu drobnemu przekształceniu zostaje na pierwszy rzut oka uwidoczniony związek funkcjonalny, zachodzący pomiędzy

¹⁾ Patrz J. Zawidzki, Bull. intern. l'acad. sci. Cracovie. 1917. A. 339—466.

stężeniem początkowym a , a stałym współczynnikiem szybkości k_n , co przedstawia wielką korzyść, zwłaszcza pod względem metodycznym.

Nieporównanie większą korzyść praktyczną osiągamy przy graficznem przedstawieniu przebiegu reakcyj chemicznych w czasie, przebiegu wyrażonym w stężeniach względnych. W tym przypadku bowiem względne stężenie początkowe substratu reakcji wszelkich dowolnych procesów chemicznych jest jedno i to samo. Pozostaje przeto umówić się jeszcze względem wzorcowej jednostki czasu, ażeby osiągnąć zupełne ujednostajnienie oraz bezpośrednią porównywalność ze sobą krzywych, wyrażających w prostokątnym układzie współrzędnych przebieg w czasie wszelkich dowolnych reakcyj chemicznych.

Za jednostkę czasu przyjmuje się w kinetyce chemicznej za zwyczaj minutę, zakładając przeto jednostkę stężenia względnego równą odcinkowi rzędnych długości np. 100 mm lub 200 mm, jedną zaś minutę równą odcinkowi 1 mm na osi odejtych i wykreślając w tych wymiarach dla każdego typu równań szybkości szereg krzywych, odpowiadających różnym wartościom liczbowym ich współczynnika szybkości, otrzymujemy w ten sposób poglądowy obraz przebiegu w czasie wszelkich przemian chemicznych, stosujących się do danego prawa, czyli do danego równania szybkości.

Szereg tego rodzaju diagramatów, wykreślonych dla różnych typów równań szybkości, tworzy w całości swej album wzorcowych krzywych reakcyj, oddający nieocenione usługi w badaniach doświadczalnych nad szybkością reakcyj chemicznych.

Jeśli bowiem dla jakiegokolwiek procesu chemicznego zbadamy doświadczalnie jego przebieg w czasie, a następnie przebieg ten wyrazimy graficznie na przezroczystym papierze milimetrowym w powyższej skali, to już na pierwszy rzut oka możemy w przybliżeniu ocenić, do jakiego typu należy równanie szybkości, rządzące przebiegiem pomienionego procesu. Nakładając zaś ową krzywą doświadczalną na odpowiednie diagramaty krzywych wzorcowych naszego albumu, możemy z łatwością wykryć nietylko odnośne równanie szybkości, ale nadto możemy wyznaczyć w przybliżeniu również i wartość liczbową odpowiedniego współczynnika szybkości. Jeśli bowiem znaleziona krzywa reakcji przypada całkowicie pomiędzy dwiema sąsiednimi krzywami diagramatu wzorcowego, nie przecinając żadnej z tych krzywych, to badany proces przebiega według równania szybkości, odpowiadającego owemu diagramatowi, a jego współczynnik szybkości leży pomiędzy współczyn-

nikami charakteryzującymi sąsiednie krzywe wzorcowe. W ten sposób zaoszczędza się bardzo wiele czasu, zużywanego zazwyczaj na próbne obliczenia, wykonywane celem wykrycia odnośnego równania szybkości.

Pomienione ujednostajnienie graficznego przedstawiania przebiegu reakcyj w czasie można posunąć jeszcze dalej, przyjmując za jednostkę czasu ten okres czasu, w którym dana przemiana chemiczna przebiega do połowy. Wówczas dla każdego poszczególnego równania szybkości otrzymuje się tylko jedną jedyną krzywą, wyrażającą graficznie przebieg w czasie wszelkich procesów chemicznych, tak powolnych jak i najszybszych, stosujących się do pomienionego równania.

Mając na względzie owe korzyści metodyczne, zarówno jak i praktyczne, wynikające z wprowadzenia stężenia względnego do równań różniczkowych na szybkość reakcyj chemicznych, uczynimy ponowny przegląd równań szybkości prostszych reakcyj popędowych, poddając jednocześnie pomienione równania dyskusji bardziej wyczerpującej, a zarazem ilustrując graficznie przebieg w czasie procesów, wyrażających się temi równaniami.

6. Reakcje jednodrobinowe. Zakładając w ogólnem równaniu szybkości reakcyj popędowych (22) $n = 1$, otrzymujemy na równanie szybkości reakcyj jednodrobinowych wzór

$$(23) \quad \frac{dx'}{dt} = k_1 (1 - x'),$$

który po scałkowaniu przyjmuje postać

$$(24) \quad k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-x'},$$

jeśli dla $t = 0$, przyjąć $x' = 0$.

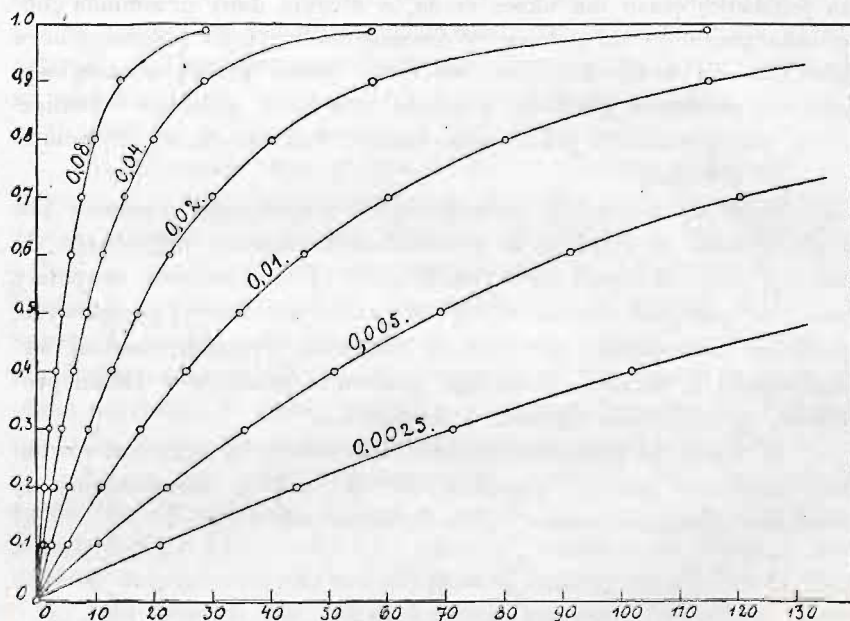
Z tego ostatniego równania całkowego (24) wynika bezpośrednio, iż dla tego samego stopnia przemiany $x' = \beta$, a dla różnych początkowych stężeń substratu reakcji $a_1, a_2, a_3, a_4, \dots$, zachodzi zależność, wyrażająca się równaniem

$$(25) \quad t_1 = t_2 = t_3 = \dots \text{const},$$

która orzeka, iż tenże sam stopień przemiany zostaje osiągniany w układach o różnem początkowem stężeniu substratu reakcji w tymże samym czasie, że

przeto czas ϕ w jest zupełnie niezależny od początkowego stężenia substratu reakcji.

Warunek powyższy stanowi cechę charakterystyczną nie tylko reakcji jednodrobinowych rzędu pierwszego, lecz wogóle wszelkich reakcji chemicznych rzędu pierwszego ($n=1$). Zarazem daje on nam możliwość doświadczalnego wyznaczania stopnia reakcji



Rys. 1.

jednodrobinowych. W tym celu wystarczy wyznaczyć sposobem graficznym z przebiegu krzywych reakcji, wykreślonych dla kilku różnych początkowych stężeń substratu, te czasy, w których zostaje osiągnięty tenże sam stopień przemiany pomienionego substratu reakcji. Jeśli otrzymane tą drogą wartości na czas będą, praktycznie rzeczy biorąc, jednakowe, to dana przemiana przebiega zgodnie z równaniem szybkości rzędu pierwszego.

Celem dania poglądowego obrazu przebiegu krzywych reakcji procesów jednodrobinowych rzędu pierwszego, obliczyłem według równania (24) czasy potrzebne dla osiągnięcia tychże samych stopni przemiany $x' = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$ przy różnych wartościach liczbowych współczynników szybkości, mianowicie

dla $k_1 = 0.0025, 0.005, 0.01, 0.02, 0.04$ oraz 0.08 i otrzymane tą drogą dane liczbowe zestawilem w załączonej tablicy (6).

Przyjmując następnie jako rzędne stężenia względne ($x'_\infty = 1.0 = 100$ mm), jako zaś odcięte czasy przemiany wyrażone w minutach (1 minuta $= 1$ mm), wykresilem z powyższych danych liczbowych 6 krzywych reakcji, przedstawionych na rys. 1.

Tablica 6.

x'	$\ln \frac{1}{1-x'}$	$a = 1; t$ w minutach					
		$k_1 = 0.0025$	0.005	0.01	0.02	0.04	0.08
0.1	0.1054	42.18	21.09	10.54	5.27	2.64	1.32
0.2	0.2231	89.24	44.62	22.31	11.15	5.58	2.79
0.3	0.3567	142.6	71.32	35.67	17.83	8.91	4.46
0.4	0.5106	204.2	102.1	51.06	25.54	12.76	6.38
0.5	0.6931	276.4	138.7	69.31	34.65	17.33	8.66
0.6	0.9162	366.4	183.2	91.62	45.81	22.91	11.44
0.7	1.204	481.4	240.7	120.4	60.20	30.09	15.05
0.8	1.610	643.8	321.9	161.0	80.48	40.24	20.12
0.9	2.302	921.0	460.5	230.2	115.2	57.55	28.78

Jak się później dowiemy, temperatura wywiera bardzo znamienny wpływ na szybkość procesów chemicznych. Mianowicie wzrost temperatury o 10° w przecięciu podwaja szybkość większości reakcyj chemicznych. Otóż w powyższych naszych obliczeniach ustosunkowaliśmy w ten sposób wartość liczbową współczynników szybkości reakcji, iż każdy z nich jest dwa razy większy od współczynnika poprzedzającego ($k_n = 2 k_{n-1}$). Dzięki temu krzywe przedstawione na rys. 1, wyrażają nie tylko wpływ wielkości współczynników szybkości na kształt odnośnych krzywych reakcji, lecz również i przeciętny wpływ temperatury na przebieg w czasie jednej i tej samej reakcji jednodrobinowej.

7. Reakcje dwudrobinowe. Równanie różniczkowe na szybkość reakcji dwudrobinowej posiada kształt

$$(26) \quad \frac{dx'}{dt} = k_2 a (1 - x')^2,$$

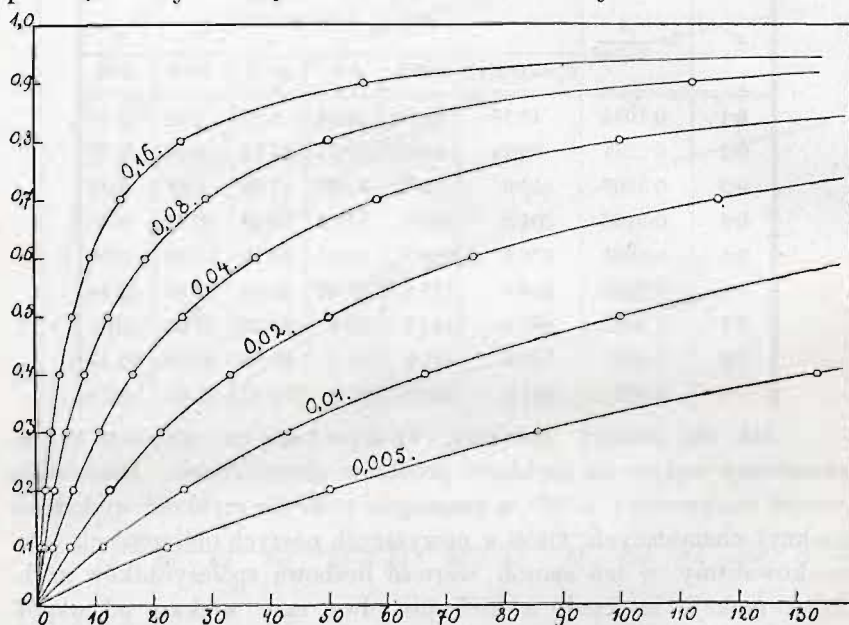
skąd po scałkowaniu i założeniu dla $t = 0, x' = 0$, otrzymujemy

$$(27) \quad k_2 a = \frac{1}{t} \cdot \frac{x'}{1 - x'}.$$

Z równania tego wynika, iż dla tego samego stopnia przemiany $x' = \beta$, a dla różnych wartości początkowego stężenia substratu reakcji zachodzi stosunek

$$(28) \quad t_1 a_1 = t_2 a_2 = t_3 a_3 = \dots \text{const.}$$

orzekający, że czasy, w których zostają osiągnięte te same stopnie przemiany, są odwrotnie proporcjonalne do początkowych stężeń substratu reakcji.



Rys. 2.

Zależność ta jest charakterystyczna dla wszystkich reakcyj rzędu drugiego i jeśli doświadczenie stwierdza jej występowanie, jest to dowodem, że przebieg danego procesu w czasie wyraża się równaniem różniczkowym drugiego stopnia.

W następującej tabelicy (7) zestawiono wyniki obliczeń czasów, w których zostają osiągnięte różne stopnie przemiany dla spólczynników szybkości $k_2 = 0.005, 0.01, 0.02, 0.04, 0.08$ i 0.16 , oraz dla początkowego stężenia substratu reakcji $a = 1$. Rysunek (2) ilustruje graficznie przebieg odnośnych krzywych reakcji.

Wobec tego, iż według równania (27) wielkość współczynnika szybkości wywiera taki sam wpływ na czas trwania reakcji, jak i wielkość początkowego stężenia substratu reakcji, wykres na rysunku 2 ilustruje zarówno wpływ współczynników szybkości jak

Tablica 7.

x'	$\frac{x'}{1-x'}$	$a=1; t$ w minutach					
		$k_2 = 0.005$	0.01	0.02	0.04	0.08	0.16
0.1	0.1111	22.22	11.11	5.55	2.77	1.38	0.69
0.2	0.2499	49.99	24.99	12.45	6.22	3.11	1.55
0.3	0.4285	85.70	42.85	21.22	10.61	5.30	2.65
0.4	0.6665	133.3	66.65	33.32	16.66	8.33	4.16
0.5	1.000	200.0	100.0	50.00	25.00	12.50	6.25
0.6	1.500	300.0	150.0	75.00	37.50	18.75	9.37
0.7	2.333	466.7	233.3	116.6	58.32	29.16	14.58
0.8	4.000	800.0	400.0	200.0	100.0	50.00	25.00
0.9	9.000	1800.0	900.0	450.0	225.0	112.5	56.25

i wpływ początkowego stężenia na kształt i przebieg odnośnych krzywych reakcji. Mianowicie dla stałego współczynnika szybkości $k_2 = 0.01$, pomienione krzywe będą wyrażały przebieg reakcji dwudrobinowej dla początkowych stężeń jej substratu $a = 0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 8.0$ oraz 16.0 .

8. Reakcje trójdrobinowe. Dla reakcyj trójdrobinowych mamy wreszcie równanie szybkości

$$(29) \quad \frac{dx'}{dt} = k_3 a^2 (1 - x')^3,$$

którego całka określona przyjmuje postać

$$(30) \quad k_3 a^2 = \frac{1}{2t} \cdot \frac{1 - (1 - x')^2}{(1 - x')^2},$$

jeśli dla $t = 0$, założyć $x' = 0$.

Dla tego samego stopnia przemiany $x' = \beta$, a dla różnych początkowych stężeń a_1, a_2, a_3, \dots , substratu reakcji, zachodzi przeto stosunek

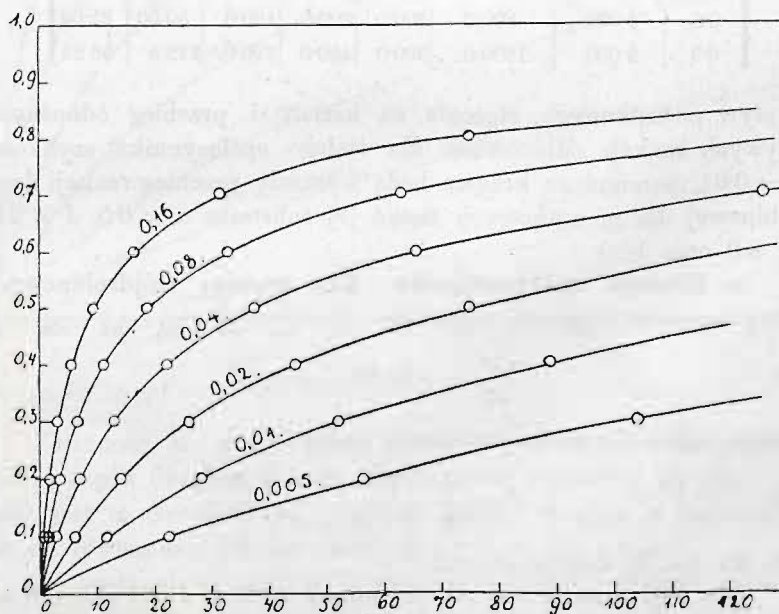
$$(31) \quad t_1 a_1^2 = t_2 a_2^2 = t_3 a_3^2 = \dots \text{const.},$$

który orzeka, że czasy, w których zostaje osiągnięty tenże sam stopień przemiany, są odwrotnie propor-

Tablica 8.

x'	$\frac{1-(1-x')^2}{2(1-x')^2}$	$a=1; t \text{ w minutach}$					
		$k_3=0.005$	0.01	0.02	0.04	0.08	0.16
0.1	0.1173	23.46	11.73	5.86	2.93	1.47	0.73
0.2	0.2813	56.26	28.13	14.06	7.03	3.52	1.76
0.3	0.5205	104.10	52.05	26.02	13.01	6.51	3.25
0.4	0.8890	177.80	88.90	44.45	22.22	11.11	5.56
0.5	1.500	300.0	150.0	75.00	37.50	18.75	9.37
0.6	2.625	525.0	262.5	131.2	65.62	32.81	16.41
0.7	5.055	1011	505.5	252.7	126.37	63.18	31.59
0.8	12.00	2400	1200	600.0	300.0	150.0	75.0
0.9	49.50	9900	4950	2475	1237	618.7	309.3

cyjonalne do kwadratów początkowych stężeń substratu reakcji.



Rys. 3.

Dane liczbowe załączonej powyżej tablicy (8) oraz krzywe na rysunku 3 ilustrują przebieg w czasie popędowych reakcji trójdrobinowych rzędu trzeciego.

Z porównania krzywych przebiegu reakcyj jedno-, dwu- oraz trójdrobinowych, przedstawionych na rysunkach 1—3 wynika, że naogół reakcje jednodrobinowe przebiegają najszybciej i że im wyższy jest rząd danej reakcji, w tem szybszem tempie maleje początkowa jej szybkość.

Tablica 9.

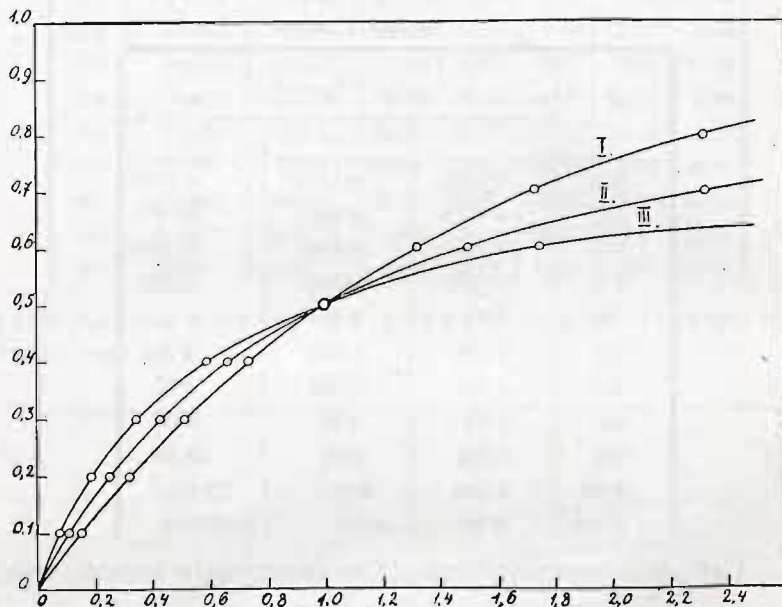
α'	$k_1 = k_2 = k_3$		
	τ_1	τ_2	τ_3
0.1	0.1521	0.1111	0.0782
0.2	0.3219	0.2499	0.1875
0.3	0.5146	0.4285	0.3469
0.4	0.7367	0.6665	0.5927
0.5	1.0	1.0	1.0
0.6	1.322	1.500	1.75
0.7	1.737	2.333	3.37
0.8	2.323	4.00	8.00
0.9	3.321	9.00	33.00
0.99	6.640	99.0	3333.0
0.999	9.96	999.0	333333.0

Upřednio wspominaliśmy, że za miarę czasu trwania reakcji można przyjąć zamiast minuty $\tau = \frac{t}{t_{1/2}}$ czas, w którym połowa substratu reakcji ulega przemianę. Czyniąc to założenie, otrzymujemy dla każdego typu równań szybkości tylko jedną jedyną krzywą reakcji.

W ten sposób obliczyliśmy t. zw. „zredukowane“ lub „względne“ czasy reakcji dla procesów jedno-, dwu- oraz trójdrobinowych, przyjmując w odnośnych równaniach szybkości tę samą wartość liczbową na k_1 czyli na współczynnik szybkości. Wyniki tych obliczeń zestawiono w tablicy (9), a wykreślone na podstawie tych danych liczbowych krzywe przebiegu reakcji przedstawiono na rys. 4.

Z danych liczbowych tablicy 9 wynika, że reakcje jednodrobinowe dobiegają, praktycznie rzeczy biorąc, do końca po upływie 10-cio krotnego czasu, w którym połowa substratu reakcji ulega przemianę. Po upływie bowiem tego czasu pozostaje jeszcze niezmienioną tylko 0.1% substratu reakcji, a po upływie 13-krotnego czasu połowy przemiany zaledwie 0.01%.

Dla reakcyj dwudrobinowych 90% substratu ulega przemianie w czasie 9-razy dłuższym od czasu połowy przemiany. Reakcje te dobiegają praktycznie do końca dopiero po upływie 1000-krotnego czasu połowy przemiany (pozostaje wówczas niezmieniona tylko 0.1% substratu reakcji)



Rys. 4.

Jeszcze powolniejsze jest tempo reakcyj trójdrobinowych. Po upływie 33-krotnego czasu połowy przemiany ulega przemianie zaledwie 90% substratu reakcji, a praktycznie do końca dobiegają te reakcje dopiero w czasie 333333 razy dłuższym od czasu połowy przemiany.

Z wykresu przedstawionego na rys. 4 widać, że przedstawione na nim „zredukowane” krzywe reakcji przecinają się wzajemnie w punkcie $x' = 0.5$, przyczem przed tym punktem przebiegają bardziej stromo krzywe reakcyj wyższych rzędów, za tym zaś punktem krzywe reakcyj niższych stopni. Naogół krzywe te różnią się między sobą mniej, aniżeli odpowiednie krzywe reakcyj, przedstawione na rysunkach 1—3.

9. Metody oznaczania rzędu reakcyj popędowych. Podstawę matematycznego traktowania szybkości reakcyj chemicznych

stanowiły (jakeśmy widzieli) równania stechiometryczne, leżące w osnowie tych procesów. Jednakże przyjmowane w chemii równania stechiometryczne tworzą tylko ogniwo łączne pomiędzy wyjściowymi a końcowymi produktami danych procesów. Nie uwzględniają one zupełnie stanów pośrednich, przez które dany proces rzeczywiście przebiega, zanim dojdzie do ostatecznych produktów. Występowanie owych reakcyj następczych, przez produkty pośrednie, powoduje bardzo częste zjawisko t zw. obniżania rzędu reakcyj chemicznych, polegające na tem, że badane procesy przebiegają w czasie według równań szybkości rzędu niższego od tego, jakiegoby wymagały odpowiednie równania stechiometryczne.

Okoliczność ta, iż równania stechiometryczne nie dają dostatecznej podstawy do wyznaczania rzędu równań szybkości, zmusiła kinetykę chemiczną do wypracowania swoistych metod doświadczalnego oznaczania owego rzędu reakcyj.

Wszystkie metody oznaczania stopnia n reakcyj chemicznych sprowadzają się do eksperymentalnego stwierdzenia charakteru zależności funkcjonalnej

$$(32) \quad v = -\frac{dc}{dt} = kc^n,$$

zachodzącej pomiędzy szybkością reakcji, a każdorazowym stężeniem początkowym substancji ulegającej danej przemianie.

Metody te są następujące:

1^o *Metoda różnicowa van't Hoffa*. Istota tej metody polega na porównaniu ze sobą początkowych szybkości danego procesu chemicznego, otrzymanych dla dwóch różnych stężeń początkowych c_1 i c_2 substratu reakcji. Na szybkości te otrzymamy wyrażenia

$$-\frac{dc_1}{dt} = kc_1^n \quad \text{oraz} \quad -\frac{dc_2}{dt} = kc_2^n,$$

które dzielone jedno przez drugie dają:

$$\frac{dc_1}{dt} : \frac{dc_2}{dt} = \left(\frac{c_1}{c_2}\right)^n.$$

Stąd zaś otrzymujemy przez logarytmowanie wartość na n , mianowicie

$$(33) \quad n = \frac{\log\left(\frac{dc_1}{dt}\right) - \log\left(\frac{dc_2}{dt}\right)}{\log c_1 - \log c_2}.$$

Występujące w tem ostatniem równaniu momentalne szybkości, wyrażające się stosunkiem nieskończenie małych różnic dc i dt , są naogół niedostępne dla pomiarów doświadczalnych.

Z pewnem przybliżeniem dają się one jednak zastąpić przez różnice skończone $\Delta c = c_1 - c'_1$ oraz $\Delta t = t'_1 - t_1$; wprowadzając przeto do licznika równania (33)

$$\frac{dc_1}{dt} = \frac{c_1 - c'_1}{t'_1 - t_1} \quad \text{oraz} \quad \frac{dc_2}{dt} = \frac{c_2 - c'_2}{t'_2 - t_2},$$

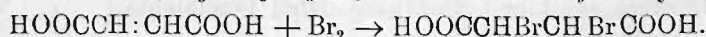
do mianownika zaś przeciętne stężenia

$$c_1 = \frac{c_1 + c'_1}{2} \quad \text{i} \quad c_2 = \frac{c_2 + c'_2}{2},$$

otrzymujemy ostatecznie

$$(34) \quad n = \frac{\log \frac{c_1 - c'_1}{t'_1 - t_1} - \log \frac{c_2 - c'_2}{t'_2 - t_2}}{\log \frac{c_1 + c'_1}{2} - \log \frac{c_2 + c'_2}{2}}.$$

Następujący przykład, wyjęty ze studjów dynamicznych van't Hoffa¹⁾, najlepiej zilustruje sposób stosowania tej metody. Chodziło o oznaczenie rzędu reakcji, przebiegającej pomiędzy kwasem fumaryowym a bromem, wyrażającej się równaniem stechiometrycznem



Powstający skutek tej reakcji kwas dwubromobursztynowy ulegał zamianie na kwas bromomaleinowy oraz kwas winowy, wobec czego cały proces miał przebieg nieprawidłowy. Z pomocą wszakże metody różnicowej udało się wyznaczyć jego rząd, a to na zasadzie następujących danych. W dwóch doświadczeniach, wykonanych z różnemi początkowemi stężeniami substratów reakcji stwierdzono następujące zmiany stężenia bromu, podane w cm^3 roztworu tiosiarczanu sodowego, którym miareczkowano

t minut	c_1 w cm^3	$\frac{\Delta c_1}{\Delta t}$	t minut	c_2 w cm^3	$\frac{\Delta c_2}{\Delta t}$
0	8.37	8.88	0	3.66	0.00227
95		7.87	132		

¹⁾ J. H. van't Hoff, Etudes de dynamique chimique. Amsterdam 1884, str. 89.

Wstawiając te dane do równania (34) otrzymano na n

$$n = \frac{\log 0.0106 - \log 0.00227}{\log 8.37 - \log 3.66} = 1.87,$$

czyli w przybliżeniu $n = 2$.

Metoda różnicowa daje dobre wyniki tylko w przypadku prostych reakcyj popędowych. Dla reakcyj bardziej zawiłych, zwłaszcza dla wielu typów reakcyj autokatalitycznych, prowadzi ona do wyników fałszywych, wobec czego należy być oględnym w jej stosowaniu.

2. *Metoda całkowa dla stałej objętości układu.* Ogólne równanie szybkości reakcyj n -go rzędu posiada postać

$$(35) \quad -\frac{dc}{dt} = kc^n,$$

skąd na całkę jego otrzymujemy ogólny wzór

$$(36) \quad k = \frac{1}{(n-1)(t_2 - t_1)} \left(\frac{1}{c_2^{n-1}} - \frac{1}{c_1^{n-1}} \right).$$

Z kształtu równania całkowego (36) wynika bezpośrednio, iż obliczając z danych pomiarowych wielkość współczynnika szybkości k możemy otrzymać wartości stałe tylko dla jednej jedynej wartości liczbowej na n . Stałość przeto poszczególnych wartości na k stanowi najprostsze kryterjum słuszności danego równania szybkości. Niestety kryterjum to zawodzi w wielu razach zwłaszcza, gdy chodzi o reakcje wielodrobinowe wyższych rzędów, przebiegające w tempie dosyć powolnem. W tych warunkach zachodzą bowiem często różne reakcje uboczne, zakłócające przebieg reakcji głównej, wobec czego można otrzymać „względnie” stałe wartości liczbowe na k dla dwóch bliskich wartości na n , skutkiem czego nie sposób zdecydować, która z nich jest słuszna.

3. *Metoda całkowa Ostwald'a.* Metoda ta opiera się na ogólnem całkowem równaniu szybkości reakcyj popędowych

$$(36) \quad \frac{1}{c_2^{n-1}} - \frac{1}{c_1^{n-1}} = (n-1)k(t_2 - t_1),$$

czyniąc z niego następujący użytek. Dla dwóch układów o różnem początkowem stężeniu c i c' substratu reakcji, niechaj t_1 i t_2 , względnie t'_1 i t'_2 , oznaczają czasy, w których zostają osiągnięte te same procentowe stopnie przemiany c_1 i c_2 , względnie c'_1 i c'_2 substancyj czynnych.

Z równania (36) będziemy mieli

$$(a) \quad \frac{c_1^{n-1} - c_2^{n-1}}{c_1^{n-1} c_2^{n-1}} = (n-1) k (t_2 - t_1)$$

oraz

$$(b) \quad \frac{c_1'^{n-1} - c_2'^{n-1}}{c_1'^{n-1} c_2'^{n-1}} = (n-1) k (t_2' - t_1').$$

A że w myśl zasadniczego warunku dla obu doświadczeń mamy

$$\frac{c_1 - c_2}{c_1} = \frac{c_1' - c_2'}{c_1'},$$

przeto

$$\frac{c_2}{c_1} = \frac{c_2'}{c_1'}.$$

skąd

$$\frac{c_1^{n-1}}{c_2^{n-1}} = \frac{c_1'^{n-1}}{c_2'^{n-1}}$$

oraz

$$\frac{c_1^{n-1} - c_2^{n-1}}{c_2^{n-1}} = \frac{c_1'^{n-1} - c_2'^{n-1}}{c_2'^{n-1}}.$$

Dzieląc równanie (a) przez (b) otrzymamy

$$\frac{c_1'^{n-1}}{c_1^{n-1}} = \frac{(t_2 - t_1)}{(t_2' - t_1')}.$$

skąd

$$(37) \quad n-1 = \frac{\log \frac{t_2 - t_1}{t_2' - t_1'}}{\log \frac{c_1'}{c_1}},$$

lub ogólniej

$$(38) \quad n-1 = \frac{\log \frac{t}{t'}}{\log \frac{c'}{c}}.$$

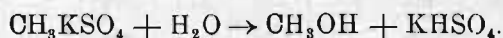
Metoda ta jest w gruncie rzeczy niczem innym jak praktycznym zastosowaniem omówionych przez nas cech charakterystycznych równań szybkości, zależnych od ich rzędu, do oznaczania tego rzędu. Wiemy mianowicie, że czasy, w których zostaje osiągnięty tenże sam stopień przemiany, znajdują się w pewnym ściśle określonym sto-

sunku proporcjonalności do początkowych stężeń substratu reakcji, w stosunku zależnym od stopnia reakcji. I tak dla reakcyj

1-go rzędu mieliśmy	$t_1 = t_2 = t_3 = \dots \text{const.}$
2-go " "	$t_1 a_1 = t_2 a_2 = t_3 a_3 = \dots \text{const.}$
3-go " "	$t_1 a_1^2 = t_2 a_2^2 = t_3 a_3^2 = \dots \text{const.}$
...	...
n-go " "	$t_1 a_1^{n-1} = t_2 a_2^{n-1} = t_3 a_3^{n-1} = \dots \text{const.}$

Z doświadczalnego przeto oznaczenia pomienionego stosunku proporcjonalności otrzymujemy wartość liczbową dla $n - 1$, a tem samem wyznaczamy w sposób ścisły i niewątpliwy wielkość rzędu reakcji.

Konkretny przykład najlepiej zilustruje sposób użycia tej metody „całkowej”. Wraz z Zaykowskim¹⁾ badałem swego czasu szybkość samorzutnego procesu zmydlania metylosiarczanu potasowego, wyrażającego się równaniem stechiometrycznem



Zgodnie z równaniem tem, proces ów powinienby przebiegać w rozcieńczonych roztworach wodnych według równania szybkości rzędu pierwszego

$$\frac{dx'}{dt} = k(1 - x').$$

Wykonane przez nas pomiary szybkości dały wyniki sprzeczne zarówno z tem, jak i z innemi równaniami szybkości reakcyj popędowych. Chcąc przeto wykryć właściwe równanie szybkości, należało przedewszystkiem oznaczyć jego rząd. W tym celu przedstawiliśmy graficznie przebieg reakcji w roztworach o różnem początkowem stężeniu metylosiarczanu potasowego i z otrzymanych w ten sposób krzywych reakcji wyznaczyliśmy czasy, w których ulegało przemianie 20%, 30%, 40% względnie 50% soli estrowej. Otrzymane tą drogą dane liczbowe podano w tablicy 10, której pierwsza kolumna podaje początkowe stężenie soli estrowej a , druga czas w którym został osiągnięty dany stopień przemiany x' , trzecia iloczyn $t\sqrt{a}$.

Z danych liczbowych przytoczonych w tablicy 10 wynika, że wartości liczbowe iloczynu $t\sqrt{a}$ są stałe dla każdego z rozpatrywa-

¹⁾ J. Zawidzki i J. Zaykowski, Bull. intern. l'acad. sci. Cracovie (A) 1916. 75—158.

ných stopni przemiany, czyli innemi słowy, że te same stopnie przemiany substratu reakcji zostają osiągnięte w ciągu czasu odwrotnie proporcjonalnego do pierwiastka kwadratowego z początkowego stężenia soli estrowej. Prawidłowość ta orzeka, że dana reakcja po-

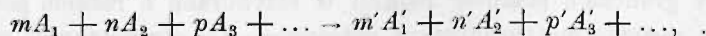
Tablica 10.

a	$x' = 0.2$		$x' = 0.3$		$x' = 0.4$		$x' = 0.5$	
	t	$t\sqrt{a}$	t	$t\sqrt{a}$	t	$t\sqrt{a}$	t	$t\sqrt{a}$
0.1667	576	(235)	778	318	967	395	1167	476
0.25	495	247	653	326	807	403	973	486
0.50	367	259	474	336	581	411	687	485
1.00	262	262	342	342	412	412	484	484
1.50	209	255	268	328	328	402	388	475
2.00	179	253	227	321	276	390	324	(458)
3.00	147	255	180	312	213	(369)	—	—
		255		326		404		481

winna być stopnia półtoraczego. Opierając się na tym wyniku, udało się następnie wykazać, że proces samorzutnego zmydlania metylo-siarczanu potasowego przebiega w rozcieńczonych wodnych roztworach według równania szybkości następującego kształtu

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

4. *Metoda izolacji.* W przypadku reakcyj wielodrobinowych wyższych rzędów, w których przyjmuje czynny udział większa liczba różnych substancyj, jak np. w przypadku reakcji



której szybkość wyraża się ogólnem równaniem

$$-\frac{dc}{dt} = k c_1^m c_2^n c_3^p \dots,$$

oznaczenie sumarycznego rzędu reakcji ($m + n + p$) nastęrcza częstokroć bardzo znaczne trudności eksperymentalne, a przytem nie wystarcza dla charakterystyki danego równania szybkości. Dla tego niezbędną jest znajomość stopni, w jakich występują w owem równaniu stężenia każdego z poszczególnych substratów reakcji. Celem wyznaczenia tych ostatnich posilkują się zazwyczaj t. zw. metodą izolacji Ostwald'a, polegającą na następującem. Jeden ze substra-

tów danej reakcji, np. A_3 , bierze się w tak znacznym nadmiarze, że badana reakcja, praktycznie rzeczy biorąc, nie zmienia początkowego jego stężenia. W tych warunkach szybkość badanej reakcji wyrazi się wzorem:

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 c_1^m c_2^n,$$

pozwalającym oznaczyć jego rząd $m + n$.

W podobny sposób eliminuje się drugi substrat A_2 , otrzymamy przeto na szybkość równanie

$$-\frac{dc}{dt} = k_2 c_1^m c_3^p,$$

dla którego wyznacza się jego rząd $m + p$.

Wreszcie przez wyeliminowanie trzeciego substratu A_1 dochodzimy do równania szybkości

$$-\frac{dc}{dt} = k_3 c_2^n c_3^p,$$

z którego oznaczamy jego rząd $n + p$.

Tą drogą stopniowej eliminacji można ostatecznie wyznaczyć rząd każdego z trzech substratów danej reakcji, a temsamem i summaryczny rząd odnośnego równania szybkości.

Z pomienionych czterech metod oznaczania rzędu równań szybkości, najważniejszą i najpewniejszą jest niewątpliwie metoda całkowita Ostwald'a, a następnie metoda izolacji. Do powyższych metod dodać należy jako piątą, wprowadzoną przez nas metodę graficzną, polegającą na porównaniu obserwowanych krzywych przebiegu danej reakcji, z krzywymi reakcji albumu wzorcowego.

10. Metodyka eksperymentalna badań kinetycznych¹⁾.
Ażeby móc śledzić przebieg w czasie jakiegokolwiek procesu chemicznego, należy obmyśleć sposób jednoznacznego określania składu badanego układu w każdym momencie czasu. Początkowy stan układu bywa zazwyczaj dany, każdorazowy zaś jego stan w trakcie przebiegu danego procesu daje się wyrazić stosunkiem jednej zmien-

¹⁾ Patrz W. Ostwald u. R. Luther, Handb. Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen. 4 Aufl. Leipzig 1925, str. 591—614; G. Birstein, Bestimmungen aus der chemischen Kinetik und Statik (in Stählers Handb. d. Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie III Bd. 2 Hälfte, Leipzig 1914, str. 1308—1345).

nej do czasu i to nawet w tych przypadkach, gdy w danym procesie bierze udział większa liczba substancyj. Tak np. w układzie wytworzonym przez mieszanie alkoholu etylowego z kwasem octowym, ulega zmniejszeniu ilość alkoholu oraz kwasu, natomiast wzrasta ilość wody i estru octowego. Jeśli dane są nam początkowe ilości pomienionych czterech substancyj np. a , b , c i d , a nadto jeśli możemy doświadczalnie śledzić zmiany stężenia kwasu octowego x , to skład całego układu daje się jednoznacznie wyrazić zapomocą tej jednej zmiennej niezależnej x , dzięki bowiem stosunkom stechiometrycznym po upływie czasu t stężenia pomienionych czterech substancyj wyrażą się przez $a - x$, $b - x$, $c + x$ i $d + x$.

Celem oznaczenia owej jednej zmiennej niezależnej można się posłużyć metodami eksperymentalnymi bądź fizycznymi, bądź też czysto chemicznymi.

a) Metody fizyczne. Wobec tego, że większość własności fizycznych roztworów ciekłych, zarówno jak i mieszanin gazowych, jest funkcją ich składu chemicznego, przeto też każda z owych własności może być użyta do wyznaczania składu badanych układów.

Własności fizyczne układów złożonych można podzielić na ogólne oraz na indywidualne, specyficzne. Pierwsze z nich są wspólne nie tylko substancjom biorącym czynny udział w danej przemianie, ale również i wszystkim innym substancjom, wchodzącym w skład badanego układu. Do tego rodzaju własności należy zaliczyć np. gęstość, prężność gazów, lepkość, zdolność załamывania światła, stałe dielektryczne i t. p. Natomiast własności indywidualne okazują tylko pewne poszczególne substancje, pewne składniki układu, podczas gdy pozostałe substancje całkiem ich nie posiadają. Tego rodzaju własności specyficzne przedstawia np. optyczna skręcalność, przewodnictwo elektrolityczne, promieniotwórczość i t. p.

Dla celów analitycznych indywidualne własności fizyczne nadają się nieporównanie lepiej aniżeli własności ogólne, bowiem zmieniają się one wprost proporcjonalnie do ilości odnośnych substancyj, wobec czego błąd popełniony przy mierzeniu własności indywidualnych, powoduje taki sam względny błąd w oznaczeniu ilości substancji badanej. Natomiast co się tyczy własności ogólnych, to zmiany tych ostatnich wyrażają się stale pod postacią różnicy dwóch wielkości, z których pierwsza przedstawia sumę własności ogólnych całego układu w danym momencie czasu, druga zaś sumę tychże własności po upływie czasu t . Błędy przeto doświadczalne wzrastają

w stosunku odwrotnym do tego, w jakim się znajduje różnica pomienionych dwóch sum do samejże sumy owych własności.

Dla tego też w każdym poszczególnym przypadku, gdy chodzi o dokonanie wyboru własności fizycznej, zapomoć której zamierzamy śledzić przebieg pewnego procesu chemicznego, należy przedewszystkiem przekonać się czy którakolwiek z czynnych substancyj nie okazuje jakiej własności indywidualnej, któraby się nadawała do celów analitycznych. Dopiero w przypadku braku tego rodzaju własności specyficznych należy się zwrócić do badania własności ogólnych, wybierając do zamierzonych pomiarów te z nich, których różnice dają się oznaczać z największą ścisłością.

b) Metody chemiczne. Są to metody badań chemji analitycznej, jako takie dają się podzielić na metody wagowe, miareczkowe oraz gazometryczne. Dla celów kinetyki chemicznej nadają się przedewszystkiem metody miareczkowe oraz gazometryczne, a to zarówno ze względu na ich większą dokładność, jak i ze względu na szybkość wykonania. Zwłaszcza bardzo dogodne są metody alkalimetryczne, acidymetryczne, jodometryczne oraz oksydymetryczne.

Przy oznaczeniach miareczkowych błąd każdego poszczególnego pomiaru winien być mniejszy od 1%, a przy pomiarach dokładniejszych mniejszy od 0.2%. Stosownie do tego należy unormować rozcieńczenia roztworów mianowanych w ten sposób, by błędy odczytań poszczególnych objętości nie przekraczały 0.2%, a jednocześnie by pół kropli odczynnika (około 0.03 cm³) powodowało dostatecznie widoczną zmianę zabarwienia wskaźnika.

Warunki zewnętrzne. Przedewszystkiem stałość temperatury. Wahanja temperatury środowiska nie powinny z reguły przekraczać $\pm 0.1^\circ$. Daje się to osiągnąć z pomocą termostatów oraz odpowiednich termoregulatorów.

11. Widoki dla dalszych prac badawczych. Ze wszystkich typów reakcyj chemicznych, reakcje popędowe zostały pod względem kinetycznym stosunkowo najdokładniej zbadane. Jednakże i w tym kierunku pozostaje jeszcze dużo do zrobienia. Największą liczbę prac ogłoszono niewątpliwie nad szybkością reakcyj jednorodninowych rzędu pierwszego, następnie zaś nad szybkością reakcyj rzędu drugiego. Ale jeśli przejrzeć krytycznem okiem setki owych badań, to okaże się, że zaledwie w niewielu przypadkach konkretnych badania te stoją całkowicie na wysokości swego zadania, czyniąc zadość wymogom teorji. W większości przypadków są to studia

dorywcze i powierzchowne, posiadające charakter przedwstępnych badań wywiadowczych i orientacyjnych.

Liczba reakcyj trójdrobinowych rzędu trzeciego, których szybkość badano, nie przekracza kilku. Nadto znamy przykłady na reakcje rzędu 4-go, 5-go oraz 8-go. Ale nawet i te przykłady są jeszcze bardzo wątpliwe, dosyć bowiem powierzchownie udowodnione.

Jako wdzięczne zadanie dla przyszłych kinetyków uważałbym przede wszystkim dokładniejsze zbadanie szybkości reakcyj trzeciego rzędu, w szczególności dwóch typów tego rodzaju reakcyj, z których jedna przebiegałaby pomiędzy trzema różnymi substancjami

$$\frac{dx}{dt} = k_3 (a - x)(b - x)(c - x),$$

natomiast druga pomiędzy dwiema różnymi substancjami

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

Dalszy, znacznie trudniejszy temat stanowiłoby wyszukanie dobrego przykładu konkretnego na równanie szybkości rzędu czwartego.