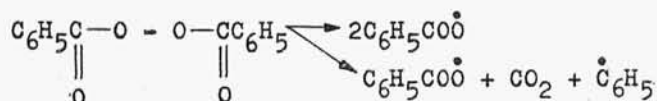
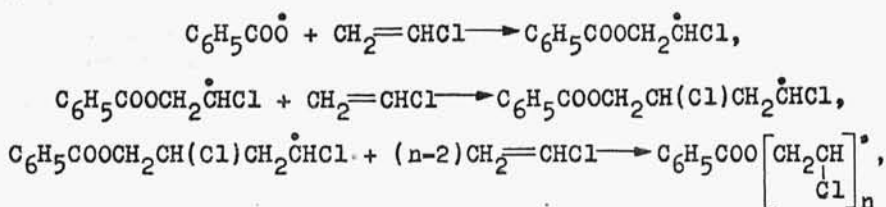


steczkowe. Mechanizm tych reakcji różni się od mechanizmu zwykłych reakcji łańcuchowych tym, że w czasie rozwijania łańcucha nie tworzy się rodnik, który zapoczątkowuje reakcję, lecz rodnik o większej masie molowej. Pierwotne wolne rodniki otrzymuje się przez wprowadzenie do układu domieszki związków zwanych inicjatorami łańcucha, które charakteryzują się łatwością przechodzenia w wolne rodniki, np. nadtlenek dibenzoilowy



Przykładem tego rodzaju reakcji jest reakcja polimeryzacji chloroetenu (chloru winylu)  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$  zapoczątkowana nadtlenkiem benzoilowym. Inicjatorami polimeryzacji są oba rodniki: benzoilowy i fenylowy. W przypadku działania rodnika benzoilowego otrzymujemy



gdzie stopień polimeryzacji  $n$  może osiągać wartości rzędu tysiąca.

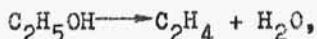
#### 1.11.5. Kataliza

Już w roku 1836 Berzelius zwrócił uwagę na fakt, że szybkość wielu reakcji ulega zmianie pod wpływem niewielkich ilości substancji obcych, nie występujących w równaniu stechiometrycznym reakcji.

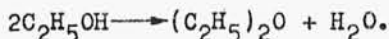
Zjawisko to nazywamy katalizą, a substancja przyspieszająca reakcję chemiczną i pozostająca po zakończeniu reakcji w początkowym stanie i ilości nazywana jest katalizatorem danej reakcji chemicznej. Niezmiennosć stanu i ilości kataliza-

tora odróżnia go od induktora, który zużywa się w procesie indukcji.

W zależności od katalizatora bardzo często z danych substratów można uzyskać różne produkty. Zjawisko to nosi nazwę katalizy selektywnej. I tak np. dehydratacja etanolu w obecności tlenku glinowego doprowadza ilościowo do otrzymania etylenu i pary wodnej



natomiast w obecności kwasu fosforowego do ilościowego otrzymywania eteru dietylowego i pary wodnej



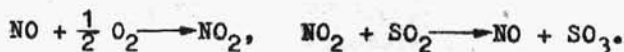
Znane są jednak i takie katalizatory, które nie są selektywne, np. platyna katalizuje w równej mierze procesy uwodorniania i odwodorniania.

Szczególnym przypadkiem katalizy jest działanie katalityczne produktu reakcji. Mówimy wówczas o autokatalizie. Przykładem takiej reakcji jest redukcja jonu nadmanganianowego  $\text{MnO}_4^-$ , zachodząca w roztworze zawierającym rozcieńczony  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , a katalizowana jonami  $\text{Mn}^{2+}$



Katalizator może stanowić jeden ze składników jednorodnej fazy (gazowej bądź ciekłej), w której zachodzi reakcja, lub tworzyć odrębną fazę w układzie reagującym. Pierwszy przypadek nazywamy katalizą jednofazową (homogeniczną), zaś drugi - katalizą heterogeniczną. W przypadku katalizatorów heterogenicznych reakcja zachodzi na granicy faz. Najczęściej katalizator jest wtedy ciałem stałym, reakcja zaś przebiega pomiędzy substancjami gazowymi (np. katalityczna synteza  $\text{NH}_3$  lub  $\text{SO}_3$ ) lub ciekłymi (np. katalityczne uwodornienie tłuszczów).

W katalizie homogenicznej katalizator wraz z substancjami reagującymi tworzy jedną fazę. Przykładem może być utlenianie dwutlenku siarki w obecności tlenków azotu



Wyjaśnienie katalizy jednofazowej daje teoria związków pośrednich. Opiera się ona na założeniu, że katalizator tworzy z substratem nietrwałe związki, które w przypadku reakcji jednocząsteczkowych ulegają rozkładowi z wytworzeniem produktu, a w przypadku reakcji dwucząsteczkowych reagują z następnym substratem dając produkty. Reakcje te zachodzą znacznie szybciej niż przemiany niekatalizowane.

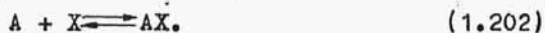
Rozpatrzmy reakcję o dużej energii aktywacji



a więc o bardzo małej, bliskiej zeru szybkości

$$r_1 = k_1[A] \approx 0. \quad (1.201)$$

Jest ona katalizowana przez substancję X, która tworzy z substratem związek pośredni



Ta reakcja jest odwracalna, o bardzo dużej szybkości ustalania się stanu równowagi

$$r_2 = k_2[A][X]. \quad (1.203)$$

Związek pośredni jako nietrwały ulega rozkładowi



z szybkością wymierną większą od zera

$$r_3 = k_3[AX]. \quad (1.204)$$

W czasie reakcji katalizator znajduje się częściowo w stanie wolnym X, częściowo w formie związku pośredniego AX. Jego stężenie całkowite wynosi

$$[X]_{\text{całk}} = [X] + [AX]. \quad (1.205)$$

$[AX]$  można obliczyć ze stałej równowagi reakcji (1.202)

$$[AX] = K[A][X]. \quad (1.206)$$

Wstawiając do równania (1.204) obliczone stężenia otrzymujemy

$$r_3 = \frac{k_3 K [X]_{całk} [A]}{1 + K [A]} \quad (1.207)$$

Z tego równania wynika, że szybkość reakcji jest proporcjonalna do stężenia katalizatora.

Często spotykanym rodzajem katalizy jednofazowej w roztworach jest katalityczne działanie kwasów i zasad na wiele reakcji. Do znanych przykładów w tej dziedzinie należy reakcja inwersji sacharozy. Wartość stałej szybkości tej reakcji ulega różnym zmianom w zależności od tego, jaki kwas znajduje się w środowisku reakcji, ale stosunek stałej szybkości do stężenia jonów wodorowych jest stały

$$\frac{k}{[H_3O^+]} = k_{H_3O^+} \quad (1.208)$$

gdzie  $k_{H_3O^+}$  - stała katalityczna jonu wodorowego, zachowująca wartość stałą.

Szybkość reakcji inwersji jest proporcjonalna do stężenia katalizującego jonu

$$r = k [C_{12}H_{22}O_{11}] = k_{H_3O^+} [H_3O^+] [C_{12}H_{22}O_{11}]$$

#### 1.11.6. Wpływ temperatury na szybkość reakcji chemicznych

Szybkość reakcji chemicznych rośnie na ogół bardzo znacznie ze wzrostem temperatury. Poznano zaledwie kilka wyjątków od tej reguły (reakcje zachodzące pomiędzy tlenkiem azotu i tlenem lub chlorem).

Van't Hoff już w 1883 roku na podstawie wielu obserwacji sformułował regułę, że podwyższenie temperatury o  $10^\circ$  zwiększa szybkość reakcji 2- do 4-krotnie. Odchylenia od tej reguły obserwuje się w reakcjach heterogenicznych, których szybkość niekiedy mało zmienia się z temperaturą i w reakcjach biochemicznych, gdzie przy podwyższeniu temperatury o jeden stopień szybkość reakcji zwiększa się dziesiątki i setki razy. Już tylko przy wzroście dwukrotnym, podwyższenie temperatury

o 100 stopni powoduje  $2^{10}$ -krotne zwiększenie szybkości reakcji. Widać stąd, że zmiany szybkości reakcji ze wzrostem temperatury są ogromne i że często reakcja przebiegająca w danej temperaturze szybko zanika praktycznie przy niewielkim oziębieniu układu.

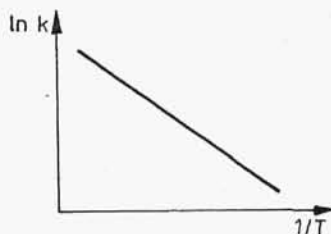
Regułę van't Hoffa wyraża współczynnik temperaturowy reakcji, czyli stosunek stałej szybkości w temperaturze  $T + 10$  do stałej szybkości w temperaturze  $T$

$$n = \frac{k_{(T+10)}}{k_T} . \quad (1.209)$$

W 1889 roku Arrhenius zauważył, że logarytm stałej szybkości reakcji jest liniową funkcją odwrotności temperatury (rys.1.39). Jest to zatem funkcja

$$\ln k = A - \frac{B}{T} . \quad (1.210)$$

Arrhenius interpretował swoje równanie przypuszczeniem, że chemicznej przemianie mogą ulegać tylko aktywne cząsteczki substratów, które znajdują się w stanie równowagi z cząsteczkami nieaktywnymi. Przez aktywne rozumiał takie cząsteczki, które mają szczególnie dużą energię. Porównując swoje równanie z izobarą van't Hoffa (równanie (1.121)) przyjął, że aktywne cząsteczki powstają z nieaktywnych, dzięki doprowadzeniu energii. Miara tej energii jest stała  $B$ . Przez analogię do równania van't Hoffa, równaniu Arrheniusa można nadać postać



Rys.1.39

nie z izobarą van't Hoffa (równanie (1.121)) przyjął, że aktywne cząsteczki powstają z nieaktywnych, dzięki doprowadzeniu energii. Miara tej energii jest stała  $B$ . Przez analogię do równania van't Hoffa, równaniu Arrheniusa można nadać postać

$$\ln k = A - \frac{E}{RT} \quad (1.211)$$

lub

$$k = A' \exp \left( \frac{-E}{RT} \right) . \quad (1.212)$$

Pierwszą próbą uzasadnienia tego równania była teoria zderzeń aktywnych, opracowana przez Lewisa w 1918 roku. Teoria

zderzeń ograniczała się do reakcji dwucząsteczkowych przebiegających w fazie gazowej, co pozwoliło oprzeć model mechanizmu reakcji na prostych pojęciach z teorii kinetycznej gazów. Podstawą teorii zderzeń jest założenie, że reakcja pomiędzy dwiema cząsteczkami może nastąpić jedynie w momencie ich zderzenia się. Aby jednak wskutek zderzenia nastąpiło zerwanie odpowiednich wiązań w substratach i przegrupowanie atomów, prowadzące do utworzenia produktów, suma energii zderzających się cząsteczek nie może być mniejsza od pewnej wartości progowej. Cząsteczki traktujemy jako sztywne kule o promieniach  $r_1$  i  $r_2$ .

Z przedstawionych założeń wynika, że szybkość reakcji dwucząsteczkowej powinna być równa liczbie wszystkich zderzeń, którym uległy cząsteczki zawarte w jednostce objętości w ciągu jednostki czasu.

Założmy, że w  $1 \text{ m}^3$  znajduje się  $N_1$  cząsteczek jednego gazu i  $N_2$  cząsteczek drugiego gazu, a ich średnie prędkości wynoszą  $\bar{u}_1$  i  $\bar{u}_2$ . Liczbę zderzeń w ciągu jednej sekundy pomiędzy różnymi cząsteczkami w takim układzie opisuje równanie

$$Z = \pi d^2 \bar{u}_{12} N_1 N_2, \quad (1.213)$$

gdzie:  $d = r_1 + r_2$ ,

$$\bar{u}_{12} = (\bar{u}_1^2 + \bar{u}_2^2)^{1/2} = \left( \frac{8RT}{\pi M'} \right)^{1/2}, \quad (1.214)$$

a  $M'$  jest zredukowaną masą molową

$$M' = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}. \quad (1.215)$$

Obliczona ze wzoru (1.213) liczba zderzeń wielokrotnie przewyższa szybkość reakcji. I tak np. podczas rozpadu jodowodoru w temp. 670 K liczba zderzeń jest  $10^{14}$  razy większa od liczby cząstek, które uległy przemianie. Z tego wynika, że nie każde zderzenie cząsteczek substratów prowadzi do powstania produktów, więc przyjmujemy, że do przemiany chemicznej prowadzą tylko zderzenia, w których uczestniczą cząsteczki aktywne.

Przypuśćmy, że aktywne są te cząsteczki pierwszego gazu, których energia jest większa lub równa  $E_1$ , natomiast dla drugiego - większa lub równa  $E_2$ . Liczba aktywnych cząsteczek, biorących udział w zderzeniach, na podstawie prawa rozkładu Boltzmann'a wynosi dla pierwszego gazu

$$N_1 \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right), \quad (1.216)$$

dla drugiego gazu

$$N_2 \exp\left(\frac{-E_2}{RT}\right). \quad (1.217)$$

Wobec tego liczba zderzeń pomiędzy aktywnymi cząsteczkami wynosi

$$\begin{aligned} Z_a &= \pi d^2 \bar{u}_{12} N_1 \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right) N_2 \exp\left(\frac{-E_2}{RT}\right) = \\ &= \pi d^2 \bar{u}_{12} N_1 N_2 \exp\left(-\frac{E_1 + E_2}{RT}\right). \end{aligned} \quad (1.218)$$

Jeżeli przyjmiemy, że energia aktywacji  $E$  jest równa  $E_1 + E_2$ , to

$$Z_a = \pi d^2 \bar{u}_{12} N_1 N_2 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right). \quad (1.219)$$

W ten sposób teoria zderzeń aktywnych tłumaczy zarówno pochodzenie członu wykładniczego w równaniu Arrheniusa, jak również wyjaśnia sens czynnika przedwykładniczego, wiążąc go z całkowitą liczbą zderzeń pomiędzy reagującymi cząsteczkami.

Jeżeli przyjmiemy, że  $N$  jest liczbą cząsteczek w jednym molu, to  $N_1/N$  jest liczbą moli "1", a  $N_2/N$  jest liczbą moli "2" w 1 m<sup>3</sup>. Zależności

$$\frac{N_1}{1000N} = \frac{N_2}{1000N}$$

wyrażają stężenie  $c_1$  i  $c_2$  w molach na litr.

Szybkość reakcji dwucząsteczkowej wynosi

$$r = Z_a = \pi d^2 \bar{u}_{12} \frac{N_1}{1000N} \frac{N_2}{1000N} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) =$$

$$= \pi d^2 \bar{u}_{12} N^2 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) c_1 c_2 = k c_1 c_2. \quad (1.220)$$

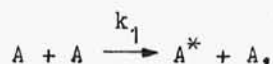
Teoria zderzeń prowadzi więc do zgodnego z doświadczeniem wniosku, że szybkość elementarnej reakcji dwucząsteczkowej jest proporcjonalna do iloczynu stężeń substratów.

Teoria zderzeń nie wyjaśnia natomiast mechanizmu reakcji jednocząsteczkowych, których szybkość proporcjonalna do stężenia substratu w pierwszej potęgze zdawała się wykluczać mechanizm aktywacji przez podwójne zderzenia. W dodatku, doświadczenie wskazuje, że przy dostatecznie niskich ciśnieniach substratu rząd takich reakcji zmienia się z pierwszego na drugi.

Dopiero Lindemann w 1922 roku wykazał, iż przebieg jednocząsteczkowych reakcji można wyjaśnić na podstawie teorii zderzeń i że także w tym przypadku energia aktywacji jest dostarczana kosztem energii kinetycznej zderzających się cząsteczek. Lindemann przyjął, że jeśli energia ta jest dostateczna, to może ją przejąć jedna ze zderzających się cząsteczek. Uzyskana energia ulega ciągłej wymianie pomiędzy oscylacyjnymi stopniami swobody. Przy korzystnym rozkładzie energii następuje odpowiednio silne zwiększenie oscylacji atomów uczestniczących w określonym wiązaniu. Wiązanie pęka i zachodzi przegrupowanie lub dysocjacja. Czas, który upływa między zaktywowaniem cząsteczki i jej rozpadem, nazywa się okresem Lindemanna  $t_L$ . Jeżeli podczas okresu Lindemanna cząsteczka zaktywowana zderzy się z cząsteczką nieaktywną, to utraci energię aktywacji. Prawdopodobieństwo utraty zależy od stosunku  $t_L$  do czasu upływającego średnio między dwoma kolejnymi zderzeniami  $t_z$ . Zderzenia pomiędzy dwiema zaktywowanymi cząsteczkami jako bardzo mało prawdopodobne wykluczamy z rozważań.

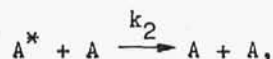
Proponowany przez Lindemanna przebieg reakcji można prześledzić nieco bliżej. Jeżeli stężenie cząsteczek A wynosi  $c$ , wówczas szybkość aktywowania będzie proporcjonalna do  $c^2$





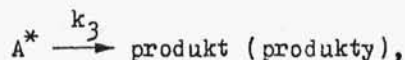
$$r_1 = k_1 c^2. \quad (1.221)$$

Gdy stężenie cząsteczek aktywnych wynosi  $c_a$ , to szybkość dezaktywacji będzie proporcjonalna do  $c_a$ .



$$r_2 = k_2 c_a c. \quad (1.222)$$

Szybkość reakcji będzie proporcjonalna do stężenia cząsteczek aktywnych  $c_a$



$$r_3 = k_3 c_a. \quad (1.223)$$

Po ustaleniu się statystycznej równowagi pomiędzy tworzeniem się cząsteczek aktywnych a ich dezaktywacją i ubywaniem w reakcji będzie spełnione równanie

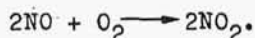
$$k_1 c^2 = k_2 c_a c + k_3 c_a. \quad (1.224)$$

Stąd

$$r_3 = k_3 c_a = \frac{k_1 c^2}{1 + \left(\frac{k_2}{k_3}\right) c}. \quad (1.225)$$

Jeżeli średni czas upływający między zderzeniami jest znacznie krótszy od okresu Lindemanna (duże ciśnienie), to szybkość dezaktywacji jest znacznie większa niż szybkość reagowania. Mamy wtedy pierwszy rząd reakcji, ponieważ można zaniedbać w mianowniku 1. Gdy natomiast średni czas między zderzeniami jest długi (małe ciśnienie), szybkość dezaktywacji jest mała, więc mianownik równania (1.225) jest w przybliżeniu równy 1 i reakcja jest drugiego rzędu. Przy pośrednich ciśnieniach rząd reakcji będzie zawarty między 1 a 2.

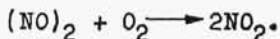
Teoria zderzeń wyjaśniła również mechanizm reakcji trójcząsteczkowych. Prawdopodobieństwo ściśle równoczesnego zderzenia trzech cząsteczek jest bliskie zera i praktycznie we wszystkich przypadkach dwie spośród trzech zderzających się cząsteczek spotykają się nieco wcześniej, a potem zbliża się do nich trzecia cząsteczka. Dlatego też reakcje trójcząsteczkowe można rozpatrywać jako proces składający się z dwóch następujących reakcji dwucząsteczkowych. W pierwszym etapie dochodzi do utworzenia przejściowej cząsteczki AB z cząsteczek A i B. Następnie, w drugim etapie cząsteczka AB reaguje z cząsteczką C dając produkt reakcji. Tak jest w przypadku technicznie ważnej reakcji



Najpierw powstaje cząsteczka "przejściowa"  $(\text{NO})_2$  o bardzo krótkim czasie życia



Między cząsteczkami NO nie tworzą się żadne silne wiązania, więc ten etap jest podobny do procesu aktywacji występującego w reakcjach jednocząsteczkowych. W drugim etapie cząsteczka "przejściowa" reaguje z tlenem



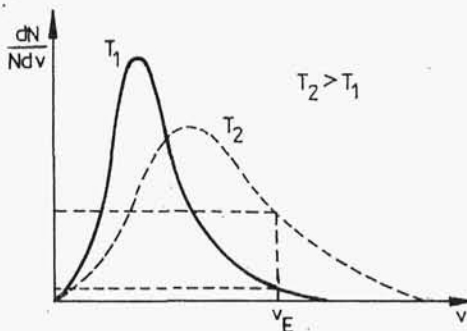
Ponieważ w pierwszym etapie nie zachodzi właściwie przemiana chemiczna, więc cały trójcząsteczkowy proces można traktować jako reakcję elementarną.

Według mechanizmu reakcji trójcząsteczkowej przebiegają także procesy rekombinacji dwóch atomów i prostszych wolnych rodników. Powstająca w wyniku rekombinacji dwóch atomów  $\dot{\text{X}}$  cząsteczka  $\text{X}_2$  dysponuje nadmiarem energii większym od energii dysocjacji, co powoduje jej rozpad na atomy. Trwała cząsteczka  $\text{X}_2$  może być utworzona tylko w wyniku potrójnego zderzenia



M jest dowolną trzecią cząsteczką odbierającą część energii od  $\text{X}_2$ , wskutek czego cząsteczka  $\text{X}_2$  dezaktywuje się i nie ulega rozkładowi.

Teoria zderzeń wyjaśnia również przyczynę wzrostu szybkości reakcji ze wzrostem temperatury. Energia cząsteczek w fazie gazowej jest głównie energią translacji, a więc jest proporcjonalna do ich prędkości. Prędkość poszczególnych cząsteczek w danej objętości określa prawo rozkładu Maxwella-Boltzmana. Na osi rzędnych wykresu przedstawionego na rys. 1.40, mamy liczbę cząsteczek z danego zbioru posiadających określoną prędkość, a więc i energię.



Rys. 1.40

Ze wzrostem temperatury rośnie liczba cząsteczek mających prędkość  $v_E$ , odpowiadającą energii aktywacji, co zwiększa szybkość reakcji. Jednocześnie ze wzrostem temperatury rośnie częstość zderzeń między cząsteczkami, a więc rośnie prawdopodobieństwo spotkania się dwóch cząsteczek o energii większej lub równej  $E$ .

Jest to obok wzrostu liczby cząsteczek, które osiągnęły pułap energii aktywacji, druga przyczyna powodująca wzrost szybkości reakcji ze wzrostem temperatury.

Wadą teorii zderzeń jest fakt, że obliczona na podstawie prawdopodobieństwa zderzeń aktywnych szybkość reakcji powinna być wiele razy większa, niż najczęściej wynika to z pomiaru. Aby wyeliminować tę rozbieżność, wprowadzono tzw. współczynnik prawdopodobieństwa (steryczny)  $P$ , którego wartość waha się w szerokich granicach  $1 \div 1 \cdot 10^{-9}$ . Uwzględnia on skuteczność zderzeń w zależności od wzajemnego zorientowania cząsteczek w momencie zderzenia i od czasu pozostawania, w chwili zderzenia, w stanie zbliżenia. Teoria zderzeń aktywnych nie tłumaczy jednak bliżej charakteru tego współczynnika i nie podaje żadnego sposobu obliczania  $P$ . Należy więc traktować go (zgodnie z definicją) jako miarę rozbieżności pomiędzy doświadczeniem a wzorami teorii zderzeń lub miarę naszej niewiedzy o przebiegu reakcji chemicznej.

Znacznie głębszą interpretację stałej szybkości reakcji i mechanizmu reakcji elementarnych daje teoria absolutnych szybkości reakcji, zwana też teorią stanu przejściowego, opracowana w roku 1935 przez Eyringa oraz Ewansa i Polanyi'ego.

Teoria zderzeń zakłada, że reakcja zachodzi tylko podczas zderzenia cząsteczek traktowanych jako sztywne kulki. Jest ona bardzo schematyczna i nie uwzględnia faktu, że elementarny akt chemiczny nie zachodzi momentalnie pod wpływem zderzenia, lecz przebiega w czasie koniecznym do rozluźnienia wiązań substratów i wejścia ich w pole wzajemnego oddziaływania, doprowadzającego do powstania cząsteczek produktów. Ten fakt bierze pod uwagę teoria stanu pośredniego, która uwzględnia wewnętrzną budowę cząsteczki.

Dla zilustrowania omawianej teorii rozpatrzmy elementarną reakcję dwucząsteczkową



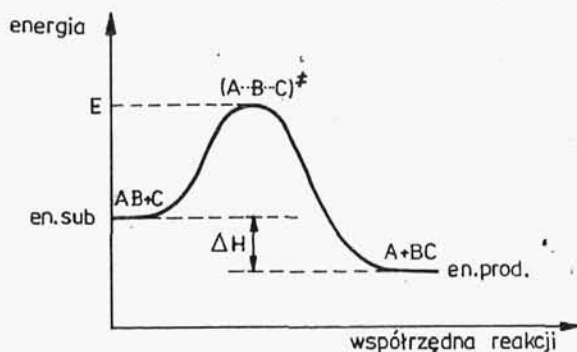
Zmiany, które prowadzą do powstania produktów, zachodzą stopniowo już przy zbliżaniu się cząsteczki AB do atomu C, nie zaś skokowo w momencie ich maksymalnego zbliżenia (zderzenia). Jeżeli początkowa energia kinetyczna zbliżających się cząsteczek jest dostatecznie duża, aby pokonać siły odpychania, zmieniają się odległości A-B oraz B-C i w końcu zostaje osiągnięta konfiguracja (A...B...C), w której odległości A-B i B-C są porównywalne, zaś energia potencjalna całego układu maksymalna. W tym stanie przejściowym nie można traktować już AB i C jako oddzielnych indywiduów molekularnych, tylko jako niestrawny twór trójatomowy o specyficznym charakterze, który nazywamy kompleksem aktywnym. Utworzenie kompleksu aktywnego z reagentów gazowych powoduje zwiększenie liczby stopni swobody oscylacji, kosztem zmniejszenia liczby stopni swobody translacji i rotacji. Zwiększenie liczby stopni swobody oscylacji dowodzi, że powstanie kompleksu aktywnego polega na łączeniu się cząsteczek substratów w zespół zawierający większą liczbę atomów.

Kompleksu aktywnego nie należy uważać za produkt pośredni pomiędzy substratami i produktami, gdyż rozważamy przemianę,

która z definicji jest procesem elementarnym. Kompleks aktywny należy traktować jako stan, przez który musi przejść każdy układ, aby zaszła reakcja elementarna. Określenia kompleks aktywny i stan przejściowy są więc synonimami.

Układ  $(A \cdots B \cdots C)^\ddagger$  może zmniejszyć swoją energię potencjalną bądź przez odrzucenie atomu C i powrót do stanu wyjściowego, bądź przez dalsze zbliżenie atomu C do B i odepchnięcie atomu A. Prowadzi to do utworzenia trwałej cząsteczki BC.

Koncepcję kompleksu aktywnego można przedstawić graficznie odkładając na osi rzędnych energię układu, a na osi odciętych drogę reakcji, nazywaną współrzędną reakcji (reaction co-ordinate), (rys.1.41).



Rys.1.41

Współrzędna reakcji jest parametrem geometrycznym, takim jak długość wiązania lub kąt między wiązaniami albo kombinacją długości wiązań i/lub kątów między wiązaniami, które ulegają zmianie, gdy indywidua molekularne substratów przekształcają się w indywidua molekularne produktów. Kompleks aktywny, w którym współistnieją niezupełnie jeszcze utworzone nowe i niezupełnie jeszcze zniszczone stare wiązania, odpowiada maksimum na krzywej energii, czyli energii aktywacji. Jest to więc energia, jaką należy dostarczyć indywiduom molekularnym, substratów licząc od stanu podstawowego, aby przeprowadzić je na poziom energetyczny kompleksu aktywnego. Energia kompleksu aktywnego jest najniższą energetycznie "przełączną energią", przez którą reagenty przechodzą z "dolin substratów" do "do-

liny produktów". Ułamek kompleksów aktywnych staczających się z "przełoczy energetycznej" w kierunku "doliny produktów" określa tzw. współczynnik przejścia (zwykle bliski jedności).

Teoria stanu przejściowego przyjmuje, że substraty znajdują się w równowadze z kompleksem aktywnym. Szybkość reakcji zależy od dwóch czynników: stężenia kompleksu aktywnego oraz szybkości, z jaką ulega on rozpadowi na produkty. Stężenie kompleksu aktywnego można wyrazić za pomocą równania na stałą równowagi

$$K^{\ddagger} = \frac{[(ABC)^{\ddagger}]}{[AB][C]}. \quad (1.227)$$

Nie jest wprowadzicie znana żadna wartość  $K^{\ddagger}$ , jednak termodynamiczna interpretacja tej wielkości daje określone korzyści.

Szybkość rozpadu kompleksu na indywidua molekularne produktu można ocenić uwzględniając, że rozpad ten wywołany jest przez drgania o odpowiednio dużej amplitudzie. Częstość tych drgań może stanowić miarę szybkości rozpadu kompleksu. Wiązania w kompleksie aktywnym są słabe, więc drgania elementów składowych kompleksu mają stosunkowo małą częstość, a średnia energia przypadająca na oscylacyjny stopień swobody zbliżona jest do klasycznej wartości  $kT$ . Korzystając ze wzoru Plancka  $\epsilon = h\nu$  można przeliczyć tę energię na odpowiednią częstość

$$\nu = \frac{kT}{h}, \quad (1.228)$$

a po podstawieniu wartości liczbowych

$$\nu = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 298}{6,62 \cdot 10^{-34}} = 6,2 \cdot 10^{12} \text{ Hz}. \quad (1.229)$$

Według teorii stanu przejściowego szybkość reakcji jest określona wyrażeniem

$$r = \frac{-d[ABC]^{\ddagger}}{dt} = K^{\ddagger} \frac{kT}{h} [AB][C]. \quad (1.230)$$

Porównując ten wzór z empirycznym równaniem kinetycznym dla reakcji drugiego rzędu otrzymuje się na stałą szybkości reakcji drugiego rzędu zależność

$$k_{II} = K^{\ddagger} \frac{kT}{h}. \quad (1.231)$$

Stałą równowagi można powiązać z energią Gibbsa za pomocą wzoru (1.94)

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger,$$

czyli

$$K^\ddagger = \exp \left( \frac{-\Delta G^\ddagger}{RT} \right). \quad (1.232)$$

Dla reakcji w danej temperaturze można powiązać energię Gibbsa aktywacji z entalpią aktywacji i entropią aktywacji za pomocą równania

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger. \quad (1.233)$$

Podstawienie tej zależności do równania (1.232) daje

$$K^\ddagger = \exp \left( \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right) \exp \left( \frac{-\Delta H^\ddagger}{RT} \right). \quad (1.234)$$

Uwzględniając to wyrażenie, otrzymuje się na stałą szybkości zależność

$$k_{II} = \frac{kT}{h} \exp \left( \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right) \exp \left( \frac{-\Delta H^\ddagger}{RT} \right). \quad (1.235)$$

Porównując ją ze wzorem Arrheniusa

$$k = A \exp \left( \frac{-E}{RT} \right), \quad (1.236)$$

widzimy, że zmiana entalpii odpowiada energii aktywacji, natomiast czynnik przedwykładniczy ma postać

$$A = \frac{kT}{h} \exp \left( \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right), \quad (1.237)$$

czyli zależy od wielkości, które charakteryzują strukturę cząsteczek substratów i strukturę kompleksu aktywnego. Wielkościami tymi są: częstość drgań, odległości międzyatomowe oraz masy poszczególnych atomów.

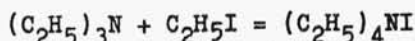
Ponieważ z wykonanych obliczeń wynika, że kompleks  $(A...B...C)^\ddagger$  rozpada się dając produkty reakcji w czasie jed-

nego drgania oscylacyjnego (czyli w czasie około  $10^{-13}$  sekundy), stała szybkości reakcji równa się

$$k = 10^{-13} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}\right). \quad (1.238)$$

Wpływ rozpuszczalnika na szybkość reakcji chemicznej stwierdzili jako pierwsi Berthelot i Gilles w 1862 roku, jednak jeszcze dzisiaj wpływ rozpuszczalnika nie został całkowicie wyjaśniony.

Pierwsze systematyczne badania w tej dziedzinie przeprowadził Mienszutkin w 1887 roku. Badał on reakcję między trietyloaminą i jodkiem etylowym w różnych rozpuszczalnikach



i stwierdził, że szybkość reakcji wzrasta 80-krotnie po zastąpieniu n-heksanu benzenem, 530-krotnie po zastąpieniu n-heksanu jodobenzenem oraz 2770-krotnie po zastąpieniu n-heksanu nitrobenzenem. Reakcja ta w fazie gazowej nie przebiega wcale, co oznacza, że rozpuszczalnik jest niezbędny do utworzenia kompleksu aktywnego.

Formalny opis kinetyki w fazie gazowej i ciekłej jest bardzo podobny, chociaż molekularna interpretacja przebiegu reakcji musi uwzględniać specyficzne właściwości stanu ciekłego. Stałe szybkości reakcji przebiegających w ciekłych roztworach spełniają również równanie Arrheniusa, w którym energia aktywacji wynika z równowagowego rozkładu energii, określonego prawem Maxwella-Boltzmann'a. W roztworze, gdzie cząsteczki reagentów zderzają się nie tylko ze sobą, lecz i z cząsteczkami rozpuszczalnika, procesy aktywacji i dezaktywacji zachodzą szybciej, co ułatwia ustalenie się takiego rozkładu. Natomiast obliczenie czynnika przedwykładniczego, a więc liczby zderzeń w roztworze, jest mniej pewne i bardziej skomplikowane niż w przypadku gazu, ponieważ teoria stanu ciekłego jest znacznie bardziej złożona i gorzej opracowana niż teoria kinetyczna gazów.



## 1.12. Kalorymetria

Kalorymetria jest częścią termochemii, czyli działu termodynamiki chemicznej, zajmującego się efektami energetycznymi procesów fizykochemicznych. Słownictwo stosowane w kalorymetrii odbiega jednak od zasad obowiązujących w termodynamice, więc zagadnienie to wymaga dokładniejszego wyjaśnienia.

Pierwsza zasada termodynamiki stwierdza, że energia układu może się zmieniać jedynie wskutek wymiany (przepływu) energii między rozważanym układem a otoczeniem. Przyrost energii wewnętrznej układu  $\Delta U$  jest sumą dostarczonej do układu energii na sposób ciepła, równej  $Q$  (za pośrednictwem przewodzenia, konwekcji albo promieniowania) i/lub na sposób pracy równej  $L$ . Może to być praca mechaniczna (zmiany objętości) lub elektryczna.

Powierzchowne spojrzenie na równanie pierwszej zasady termodynamiki

$$\Delta U = Q + L \quad (1.239)$$

jest źródłem bardzo często popełnianego błędu, polegającego na twierdzeniu, że ciepło jest formą energii. Ponieważ ciepło charakteryzuje proces, a nie stan, nie ma sensu sformułowanie że "układ (lub otoczenie) zawiera ciepło", gdyż ciepła nie ma ani w układzie ani w otoczeniu. Również nie są poprawne sformułowania: "ciepło zostało przekazane otoczeniu" i "ciepło wydzielone w układzie". Można by je uważać najwyżej za skróty myślowe.

Do końca XVIII w. powszechnie obowiązywał pogląd, że ciepło jest niezniszczalną, nieważką substancją (cieplikiem), która może przechodzić z jednego ciała do drugiego. Słownictwo z tego okresu zachowało się m.in. w kalorymetrii, gdzie w dalszym ciągu ciepło jest synonimem energii, a sam proces wymiany energii nazywa się wymianą ciepła. Z tego względu tylko w rozdziałach poświęconych kalorymetrii pozostawiono tradycyjne słownictwo.

Pomiary ilości ciepła wydzielonego lub pochłoniętego podczas różnych procesów fizykochemicznych wykonuje się za pomocą

przrządów, zwanych kalorymetrami. Specyfika tych przemian, stwarzająca konieczność prowadzenia pomiaru w ściśle określonych warunkach temperatury, ciśnienia i objętości narzuconych przez charakter przemiany cieplnej, jest przyczyną konstrukcji licznych bardzo różnorodnych układów kalorymetrycznych.

Według Zielenkiewicza kalorymetry dzieli się na trzy grupy:

- 1) adiabatyczną,
- 2) izotermiczną,
- 3) nieizotermiczno-nieadiabatyczne.

Kalorymetry adiabatyczne są to układy, w których nie zachodzi wymiana ciepła pomiędzy kalorymetrem a osłoną. W kalorymetrze następuje pełna akumulacja ciepła wydzielonego<sup>1)</sup> w wyniku przemiany. Zasada działania tego rodzaju przyrządów polega na zastosowaniu osłony wewnętrznej, ogrzewanej lub oziębianej przez cały czas trwania pomiaru kalorymetrycznego z taką samą prędkością i według takiej samej krzywej zmiany temperatury, co i krzywa charakteryzująca proces zachodzący w kalorymetrze.

Ilość ciepła  $dQ$  powodującego wzrost temperatury kalorymetru o  $d\theta$  można określić na podstawie zależności

$$dQ = K d\theta, \quad (1.240)$$

gdzie:  $K$  - pojemność cieplna kalorymetru  $[J/K]$ , równa liczbowo ilości ciepła potrzebnego do ogrzania kalorymetru o jeden stopień,

$\theta$  - różnica temperatur między kalorymetrem i zewnętrzną osłoną, przy czym temperatura osłony zewnętrznej przyjmowana jest za stałą i stanowi temperaturę odniesienia.

Metoda adiabatyczna, wprowadzona w kalorymetrii po raz pierwszy przez Richardsa w 1905 roku, jest stosowana do oznaczeń małych i stałych w czasie efektów cieplnych oraz w bada-

<sup>1)</sup> Kalorymetr służy do pomiaru ciepła wydzielonego lub pochłoniętego. Opis kalorymetrów i metod pomiarowych jest dla uproszczenia oparty tylko na przykładach przemian, w których następuje wydzielanie ciepła.

niach nad procesami długotrwałymi lub biegnącymi w wyższych temperaturach.

W kalorymetrach izotermicznych ciepło wydzielone w każdym momencie przemiany zostaje przekazane natychmiast do osłony i różnice temperatur między kalorymetrem a osłoną są znikomo małe. Ilość wydzielonego w kalorymetrze ciepła określa się na podstawie wyznaczonej w czasie pomiaru krzywej zmian takiej wielkości fizycznej, która pozostaje wprost proporcjonalna do ilości ciepła przekazanego w jednostce czasu z kalorymetru do osłony. W kalorymetrach lodowych: np. Bunsena czy Świętosławskiego, utrzymywanych w temperaturze topnienia lodu, zasada pomiaru ilości wydzielonego ciepła polega na oznaczaniu zmian objętości przy zmianie fazy stałej w ciekłą. W innych kalorymetrach izotermicznych, pomiar ilości wydzielonego ciepła polega na oznaczaniu zmian objętości przy przejściu fazy stałej w ciekłą różnorodnych substancji, między innymi: o-krezolu, difenylosteru, difenylometanu, naftalenu lub fazy ciekłej w fazę gazową, np. azotu.

Można również dokonywać pomiaru w warunkach izotermicznych, stosując postępowanie kompensacyjne. Polega ono na tym, aby równoległe z danym procesem prowadzić jakiś inny proces wydzielający lub pochłaniający ciepło, tak aby w każdej chwili  $\Theta_{\text{obs}} = 0$ . Ze względu na szybki rozwój elektroniki, postępowanie kompensacyjne z użyciem prądu elektrycznego znalazło szerokie zastosowanie. Do połowy lat sześćdziesiątych kompensację taką stosowano tylko w procesach endotermicznych, pokrywając określoną mocą prądu ciepło pochłonięte w czasie procesu. Obecnie kompensuje się także procesy egzotermiczne, dzięki wykorzystaniu efektu odkrytego przez Peltiera w 1834 roku. Efekt Peltiera polega na tym, że podczas przepływu prądu przez obwód wykonany z dwóch różnych materiałów, następuje wydzielanie ciepła w jednym spojeniu i pochłanianie ciepła w drugim spojeniu. Ponieważ zjawisko Peltiera występuje najsilniej w półprzewodnikach, wykorzystano to i w połowie lat sześćdziesiątych opracowano odtwarzalne "baterie Peltiera", zwane również termomodułami. Bateria taka jest podobna do termostosu, którego ramiona stanowią na przemian: miedź i półprzewodniki (telurki lub selenki bizmutu). W czasie przepływu

przez nią prądu, bateria ochładza się na spójeniach zgrupowanych na jednej powierzchni, a ogrzewa na spójeniach zgrupowanych na drugiej powierzchni. Kalorymetr, w którym wykorzystano po raz pierwszy taką baterię Peltiera, zbudowali Becker i Walisch w 1965 roku.

W mikrokalorymetrze z baterią Peltiera, zbudowanym przez Calveta i Prata, zmierzono ciepło wydzielane przez kolonie bakterii, kiełkujące ziarno oraz pojedyncze owady. Stwierdzono np. że bakteria wydziela w jednostce czasu tyle energii (w przeliczeniu na masę), co odrzutowiec. Te wyniki wskazują na to, jak niezwykle duże efekty energetyczne towarzyszą procesom w żywych organizmach.

Kalorymetry izotermiczne nie nadają się do oznaczeń długotrwałych efektów cieplnych. Wynika to z trudności eksperymentalnych uzyskania odtwarzalnych warunków pomiaru, związanych ze znaczną liczbą występujących przemian wtórnych.

Kalorymetry nieizotermiczno-nieadiabatyczne (n-n) są to układy, w których mogą zachodzić równocześnie dwa procesy cieplne. Albo część ciepła wydzielonego w wyniku przemiany jest akumulowana w kalorymetrze, część zaś przekazana do izotermicznej osłony zewnętrznej, albo część ciepła pochłoniętego w przemianie jest pobierana od kalorymetru, część zaś pobierana od osłony.

Przebieg efektów cieplnych w tych kalorymetrach określa się na ogół po przyjęciu następujących założeń upraszczających. Zakłada się, że wewnętrzna część kalorymetru otoczona osłoną izotermiczną (której temperatura stanowi temperaturę odniesienia  $T_0$ ) jest ciałem jednorodnym. Jego fizyczne parametry: współczynnik przewodnictwa cieplnego  $\lambda^{1)}$ , gęstość  $\rho$  i ciepło właściwe  $c_p$  nie zależą od temperatury. W całej objętości wewnętrznej części kalorymetru panuje jednakowa temperatura, równa temperaturze na jego powierzchni, lecz różna od temperatury osłony. Ciepło oddawane jest do osłony zgodnie z prawem

<sup>1)</sup> W ogólnym przypadku przewodnictwo cieplne jest tensorem. Przeważnie jednak przyjmuje się, że materiał jest izotropowy, a wtedy przewodnictwo cieplne staje się wielkością skalarną zależną od temperatury, a także od innych parametrów.

oziębienia Newtona, opisującym szybkość strat ciepła oddawanego otoczeniu przez ciało stygnące

$$dQ(t) = \alpha \Theta(t) dt, \quad (1.241)$$

gdzie:  $\Theta(t)$  - przebieg różnicy temperatur między wewnętrzną częścią naczynia kalorymetrycznego a osłoną zewnętrzną w czasie,

$\alpha$  - uśredniona dla całej powierzchni naczynia wartość współczynnika przejmowania ciepła, zwana współczynnikiem strat ciepłych ( $J \cdot s^{-1} \cdot K^{-1}$ ).

Współczynnik ten równa się liczbowo ilości ciepła wymienionego w jednostce czasu między kalorymetrem i osłoną zewnętrzną przy różnicy temperatur równej jeden stopień.

Jeżeli wymiana ciepła między kalorymetrem i osłoną zachodzi nie tylko przez promieniowanie i przewodnictwo, lecz również przez konwekcję, wtedy współczynnik strat ciepłych  $\alpha$  jest funkcją różnicy temperatur  $\Theta$ .

Przy takich założeniach, związek między wydzielanym w kalorymetrze ciepłem a różnicą temperatur między wnętrzem kalorymetru i osłoną można przedstawić w następującej postaci

$$\frac{dQ(t)}{dt} = K \frac{d\Theta(t)}{dt} + \alpha \Theta(t). \quad (1.242)$$

Po scałkowaniu równanie (1.242) przyjmuje postać

$$Q(t_2) - Q(t_1) = \Delta Q = K [\Theta(t_2) - \Theta(t_1)] + \alpha \int_{t_1}^{t_2} \Theta(t) dt. \quad (1.243)$$

Pierwszy składnik prawej strony tego równania określa ilość ciepła zaakumulowanego w wewnętrznej części kalorymetru w czasie  $(t_2 - t_1)$ , drugi - ilość ciepła wymienionego w tym samym czasie między wewnętrzną częścią naczynia kalorymetrycznego a izotermiczną osłoną. Lewa strona równania określa całkowity efekt cieplny wydzielony w kalorymetrze w czasie  $(t_2 - t_1)$ .

Interesujące są wyniki rozwiązania równania (1.242) dla dwóch szczególnych przypadków:

a), gdy w kalorymetrze nie wydzielą się ciepło, czyli  $dQ(t) = 0$ ,

b) gdy w kalorymetrze wytwarzany jest stały efekt cieplny, czyli  $dQ(t) = \text{const.}$

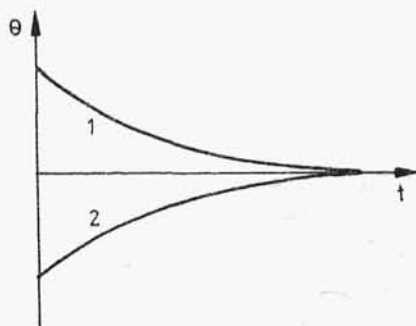
W pierwszym przypadku mamy

$$K d\Theta(t) = -\alpha \Theta(t) dt. \quad (1.244)$$

Po scałkowaniu tego równania w granicach od  $t = 0$  do  $t$  otrzymujemy

$$\Theta(t) = \Theta_0 \exp \left( -\frac{\alpha}{K} t \right). \quad (1.245)$$

W równaniu tym  $\Theta_0$  oznacza różnicę temperatur w chwili  $t = 0$ , zaś iloraz  $\alpha/K = \beta$  nazywany jest stałą oziębień lub stałą szybkości oziębiania ciała. Jej odwrotność  $\tau = 1/\beta$ , nazywana stałą czasową układu kalorymetrycznego, jest miarą bezwładności cieplnej kalorymetru. Wielkości  $K, \alpha$  lub  $\beta$  charakteryzują jednoznacznie właściwości dynamiczne kalorymetru nieizotermiczno-nieadiabatycznego, który jest układem inercyjnym pierwszego rzędu, tzn.



odpowiada na wydzielone w nim ciepło przemiany przebiegiem temperatury wykazującym w stosunku do wymuszenia pewną bezwładność (inercję).

Przebiegi funkcji  $\Theta(t)$  dla przypadku "a" (gdy w kalorymetrze nie wydzielą się ciepło) przy dwu różnych wartościach temperatury początkowej przed-

Rys.1.42

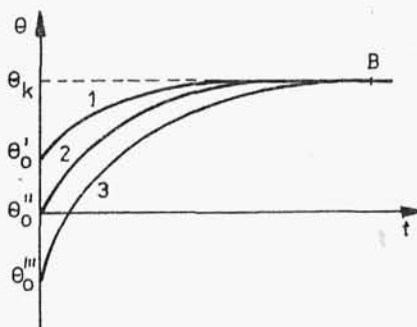
stawiono na rys.1.42. Krzywa 1 nazywa się krzywą oziębiania obiektu termicznie biernego, krzywa 2 - krzywą ogrzewania obiektu termicznie biernego.

Dla przypadku "b" (gdy w kalorymetrze wytwarza się stały efekt cieplny o mocy  $W$ ) rozwiązaniem równania (1.242) jest

$$\Theta(t) = \frac{W}{\alpha} \left[ 1 - \exp \left( -\frac{t}{\tau} \right) \right] + \Theta_0 \exp \left( -\frac{t}{\tau} \right), \quad (1.246)$$

gdzie:  $W/\alpha = \theta_k$  - różnica temperatur uzyskiwana teoretycznie po czasie nieskończenia długim.

Przebiegi funkcji  $\theta(t)$  dla różnych wartości  $\theta_0$  przedstawia rys.1.43. Krzywa 1 obrazuje funkcję  $\theta(t)$ , w przypadku gdy  $\theta_0 < 0$ , krzywa 2 - gdy  $\theta_0 = 0$ , zaś krzywa 3 - gdy  $\theta_0 > 0$ . Każda z tych krzywych obejmuje dwa okresy. Okres pierwszy, np. odcinek  $\theta_0''$ -B krzywej 2, odpowiada niestacjonarnej wymianie ciepła pomiędzy naczyniem kalorymetrycznym i osłoną. Okres drugi - od punktu B - odpowiada stacjonarnej wymianie ciepła, tzn. ilość ciepła wymienionego równa jest ilości ciepła wytwarzanego w kalorymetrze. Charakteryzuje się on stałą w czasie różnicą temperatur  $\theta_k$ .



Rys.1.43

Powyższa analiza wskazuje, że dla dużych wartości  $t$  wyrażenie  $\exp(-\frac{t}{\tau})$  przybiera bardzo małą wartość i może być pominięte. Układ osiąga stan stacjonarny już po czasie  $t$  równym  $5\tau$ .

Przedstawione stosunkowo proste rozwiązania wynikają z przyjętego założenia upraszczającego, że w całej objętości wewnętrznej części kalorymetru panuje jednakowa temperatura. W przypadku gdy założenie o równomierności pola temperaturowego w całej objętości naczynia kalorymetrycznego nie jest spełnione, związek pomiędzy ilością ciepła wydzielonego w wewnętrznej części kalorymetru a zmianą jego temperatury opisują równania różniczkowe rzędu wyższego niż pierwszy (ogólnie  $n$ -tego), czyli taki kalorymetr jest również układem inercyjnym rzędu wyższego niż pierwszy.

Kalometry nieizotermiczne-nieadiabaticzne stanowią liczną grupę kalorymetrów różniących się nie tylko konstrukcją czy sposobem wyznaczania stałych doświadczalnych, ale przede wszystkim różnymi wartościami współczynników  $K$  i  $\alpha$ , a tym samym  $\beta$  lub  $\tau$ . Z tego też względu można tu wyróżnić układy, które pracują w warunkach prawie adiabatycznych, jak również ta-



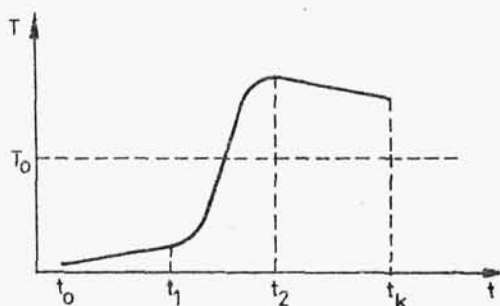
kie, których działanie jest zbliżone do działania kalorymetrów izotermicznych. W tym drugim przypadku, stała czasowa kalorymetru  $\tau$  powinna mieć jak najmniejszą wartość, co oznacza, że współczynnik  $\alpha$  powinien być jak największy.

Kalorymetry nieizotermiczno-nieadiabatyczne wymagają budowania skomplikowanych termostatów otaczających kalorymetr lub stosowania innych sposobów eliminujących wpływ zmian temperatury otoczenia.

W grupie kalorymetrów nieizotermiczno-nieadiabatycznych wyróżniamy jednak kalorymetry zwykłe, które nie mają tej wady. Ich konstrukcja zapewnia takie warunki przebiegu procesu, w których prawie całkowita ilość ciepła wydzielonego w czasie trwania przemiany zostaje zaakumulowana w kalorymetrze, a tylko znikoma część jest wymieniona między kalorymetrem a osłoną.

Całkowity efekt cieplny w kalorymetrach zwykłych wyznacza się metodą "poprawionego przyrostu temperatury". W metodzie tej nie rejestruje się różnicy temperatur  $\Theta$  między kalorymetrem i osłoną, lecz przeprowadza się jedynie pomiar temperatury  $T$  wnętrza naczynia kalorymetrycznego (przy czym  $T$  nie musi oznaczać temperatury bezwzględnej).

Ilość ciepła zaakumulowanego w kalorymetrze wyznacza się na podstawie przyrostu jego temperatury w okresie trwania prze-



Rys.1.44

miany, natomiast ilość ciepła wymienionego między kalorymetrem a otoczeniem określa się na podstawie obserwacji przebiegu zmian temperatury kalorymetru, w czasie poprzedzającym zainicjowanie przemiany i po jej zakończeniu. Typowy dla tej metody przebieg funkcji  $T$  przedstawia rys.1.44.

Na krzywej zmian temperatury  $T$  wyróżnia się trzy okresy: początkowy, główny i końcowy. W okresie początkowym  $t_0 - t_1$  niewielkie zmiany temperatury kalorymetru spowodowane są ustalaniem się równowagi cieplnej pomiędzy kalorymetrem i osłoną



o stałej temperaturze  $T_0$ . Okres główny  $t_1 - t_2$  charakteryzuje się szybką zmianą temperatury kalorymetru, spowodowaną wydzielaniem się w nim ciepła badanej przemiany. Wyznaczanie momentu  $t_1$  nie nastręcza trudności, gdyż jest to moment załnicjowania przemiany cieplnej w kalorymetrze. Okres końcowy  $t_2 - t_k$ , podobnie jak początkowy, stanowi krzywą oziębiania lub ogrzewania kalorymetru termicznie biernego. W przypadku niezbyt precyzyjnych pomiarów, przebiegi funkcji  $T$  w okresie początkowym i końcowym możemy uważać za liniowe.

Założenie, że znajomość przebiegu zmian temperatury kalorymetru w czasie, przed i po zakończeniu przemiany cieplnej umożliwia określenie wartości ciepła wymienionego między kalorymetrem a osłoną, jest słuszne jedynie pod warunkiem, że czas przemiany nie jest zbyt długi, a temperatura otoczenia zmienia się tak nieznacznie, że zmiany te nie wpływają istotnie na temperaturę kalorymetru. Przyjęcie tych założeń umożliwia stosowanie kalorymetrów zwykłych charakteryzujących się prostą konstrukcją.

Metodę "poprawionego przyrostu temperatur" stosuje się do wyznaczania wartości całkowitego efektu cieplnego, którego czas trwania jest mały w stosunku do stałej czasowej kalorymetru. W takim przypadku, ciepło przekazane do osłony stanowi jedynie znikomą część całkowitej ilości ciepła wydzielonego w kalorymetrze i może być traktowane jako poprawka na straty ciepła. Zazwyczaj poprawka ta jest przedstawiana w postaci poprawki temperaturowej, występującej w równaniu bilansu cieplnego kalorymetru

$$Q = K \Delta T_c = K(\Delta T + \Delta T_p), \quad (1.247)$$

gdzie:  $Q$  - efekt cieplny procesu,

$K$  - pojemność cieplna kalorymetru,

$T_c$  - "poprawiony" - hipotetyczny przyrost temperatury w kalorymetrze, który uzyskano by w przypadku, gdyby nie zachodziła wymiana ciepła,

$\Delta T$  - zmierzony przyrost temperatury w okresie głównym,

$\Delta T_p$  - poprawka temperaturowa.

Sposób obliczenia poprawki  $\Delta T_p$  był przedmiotem licznych badań, w których, zależnie od uzyskiwanej dokładności pomiaru temperatury oraz wymaganej dokładności pomiaru efektu cieplnego, stosowano różne aproksymacje przebiegów temperatury  $T$ .

Najczęściej wykorzystuje się wzór Regnaulta-Pfaundlera

$$\Delta T_p = n v_0 + \frac{v - v_0}{T_{2k} - T_{01}} \left( \sum_{1}^{n-1} T_{12} + \frac{T_1 + T_2}{2} - n T_{01} \right), \quad (1.248)$$

gdzie:  $v_0$  i  $v$  - zmiany temperatury w ciągu pół minuty w okresie początkowym i końcowym

$$v_0 = \frac{T_0 - T_1}{n_p}, \quad v = \frac{T_2 - T_k}{n_k}.$$

Znaczenie pozostałych symboli jest następujące:

- $T_0$  - temperatura początkowa kalorymetru,
- $T_1$  - temperatura na początku okresu głównego,
- $T_2$  - temperatura na końcu okresu głównego,
- $T_k$  - temperatura końcowa kalorymetru,
- $T_{01}, T_{2k}$  - średnie temperatury w okresie początkowym i końcowym,

$\sum_{1}^{n-1} T_{12}$  - suma temperatur okresu głównego (bez ostatniego odczytu),

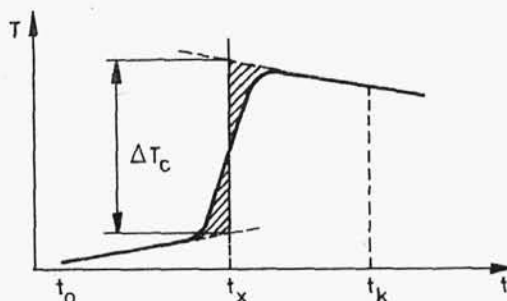
$n_p, n, n_k$  - czas trwania okresów: początkowego, głównego i końcowego, wyrażony w półminutach.

Jeżeli okres główny nie przekracza 6÷8 półminutowych odstępów między odczytami, to poprawkę obliczamy ze wzoru uproszczonego

$$\Delta T_p = v_0 + (n - 1)v. \quad (1.249)$$

Do wyznaczania poprawki temperaturowej  $\Delta T_p$  lub skorygowanego przyrostu temperatury wykorzystuje się, poza metodami analitycznymi, wiele metod graficznych i graficzno-obliczeniowych. Jedną z najbardziej znanych jest metoda Dickinsona, która polega na graficznym określeniu metodą prób i błędów czasu  $t_x$ , dla którego prosta  $t = t_x$  dzieli krzywą  $T(t)$  w okresie głównym tak, aby powierzchnie między prostą  $t = t_x$  i krzy-

wą  $T(t)$  w okresie głównym oraz ekstrapolowanym przebiegiem temperatury w okresie początkowym i końcowym były sobie równe. Wtedy odległość między ekstrapolowanymi przebiegami temperatury jest równa  $\Delta T_c$  (rys.1.45).



Rys.1.45

Po przeprowadzeniu pomiaru zasadniczego wyznacza się stałą kalorymetru  $K$ . Stosuje się w tym celu metodę prądową, polegającą na pomiarze zmiany temperatury kalorymetru po wytworzeniu w nim znanego efektu cieplnego. Powstaje on podczas przepuszczania przez spiralę grzejną o oporze  $R$ , zanurzoną w cieczy inercyjnej<sup>1)</sup> wypełniającej kalorymetr, prądu o napięciu  $U$  i natężeniu  $I$ . Wytworzony efekt cieplny (ciepło Joule'a) można obliczyć z zależności

$$Q = I^2 R t = U I t \quad [J], \quad (1.250)$$

gdzie  $t$  - czas przepływu prądu w sekundach.

Podczas przepływu prądu napięcie i natężenie powinny być stałe, więc do zasilania spirali grzejnej należy stosować stabilizowane źródło napięcia.

Wartość stałej  $K$  oblicza się ze wzoru

$$K = \frac{Q}{\Delta T_c}, \quad (1.251)$$

gdzie  $\Delta T_c$  - "poprawiony" przyrost temperatury w kalorymetrze po wytworzeniu w nim efektu cieplnego  $Q$ .

<sup>1)</sup> Kalorymetr jest układem inercyjnym (najczęściej rzędu wyższego niż pierwszy), więc ciecz wypełniająca naczynie kalorymetryczne nazywa się cieczą inercyjną.