

Jan Zawidzki.

## O mechanizmie drobinowo-kinetycznym reakcyj autokatalitycznych<sup>\*)</sup>.

W wykładzie niniejszym pragnąłbym przedstawić w ogólnych zarysach treść moich rozważań teoretycznych nad kinetyką reakcyj autokatalitycznych, w szczególności ostatnie wyniki tych rozważań, wyjaśniające mechanizm drobinowy pomienionych reakcyj.

Z natury rzeczy są to rozważania matematyczno-spekulacyjne, zatem nieco suche i monotonne, jednakże nie pozbawione większego znaczenia praktycznego. Wiadomo bowiem, że chemja pierwiastków promieniotwórczych, która tak wspólnie rozwinęła się w ciągu bieżącego stulecia, zawdzięcza przeważną część swych doniosłych odkryć i zdobyczy konsekwentnemu stosowaniu metod badania. Analogicznego postępu wiedzy należy oczekiwać od umiejętnego stosowania metod kinetyki chemicznej również w dziedzinie związków mineralnych oraz organicznych. Dziś już i technika chemiczna, zwłaszcza w dziedzinie wielkiego przemysłu nieorganicznego, poczyną coraz częściej posilkować się kinetycznymi metodami badania doświadczalnego, a to celem głębszego wniknięcia w istotę oraz mechanizm procesów chemicznych, utylizowanych dla celów przemysłowych.

Niestety, współczesna kinetyka chemiczna nie dorosła jeszcze do rozwiązywania tych wielkich zadań, jakie jej stawia praktyka chemiczna, a nie dorosła ze względu, że dotychczas

---

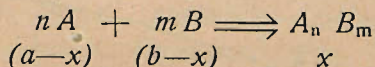
<sup>\*)</sup> Wykład miany w dniu 11-ym stycznia 1923 r. na Walnem Zgromadzeniu Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

sowe jej ramy są tak wąskie i ciasne, iż obejmują one zaledwie najprostsze typy przebiegu działań chemicznych, typy rzadko kiedy spotykane w praktyce laboratoryjnej oraz fabrycznej.

Głównym celem i zadaniem moich rozważań teoretycznych, o których pragnę pomówić, było właśnie rozszerzenie tych dotychczasowych ram kinetyki chemicznej.

Klasyczna kinetyka chemiczna, ugruntowana i rozwinięta przez *Van't Hoffa* w roku 1884, w jego sławnych „*Etudes de dynamique chimique*”, wychodziła z prawa działania  $mas$ , jako naczelnej zasady wszelkich działań chemicznych i w myśl tej zasady zakładała, że szybkość przemian chemicznych w stałej temperaturze winna być proporcjonalna do ilości stężeń substancyj reagujących.

Jeśli przeto mamy jakikolwiek proces, zachodzący pomiędzy  $n$  drobinami substancji  $A$  oraz  $m$  drobinami substancji  $B$ , proces którego strona materialna wyraża się symbolicznem równaniem stechiometrycznem:

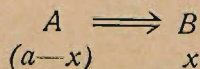


i jeśli przez  $a$  i  $b$  oznaczymy początkowe stężenia substancyj reagujących  $A$  i  $B$ , zaś przez  $(a-x)$ ,  $(b-x)$  oraz  $x$ —stężenia tychże substancyj oraz ich produktu działania po upływie czasu  $t$ , to według założeń *Van't Hoffa* szybkość tego procesu wyrazi się następującem równaniem różniczkowem:

$$\frac{dx}{dt} = k (a-x)^n (b-x)^m, \dots \dots \dots (1)$$

w którym  $k$  — oznacza stały współczynnik liczbowy, zwany stałą szybkości.

Dla reakcyj najprostszych, jednodrobinowych, takich z jakimi mamy do czynienia np. w przemianach pierwiastków promieniotwórczych, zatem w reakcjach typu ogólnego:

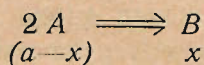


ich równanie szybkości przyjmuje postać

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a-x), \dots \dots \dots (2)$$



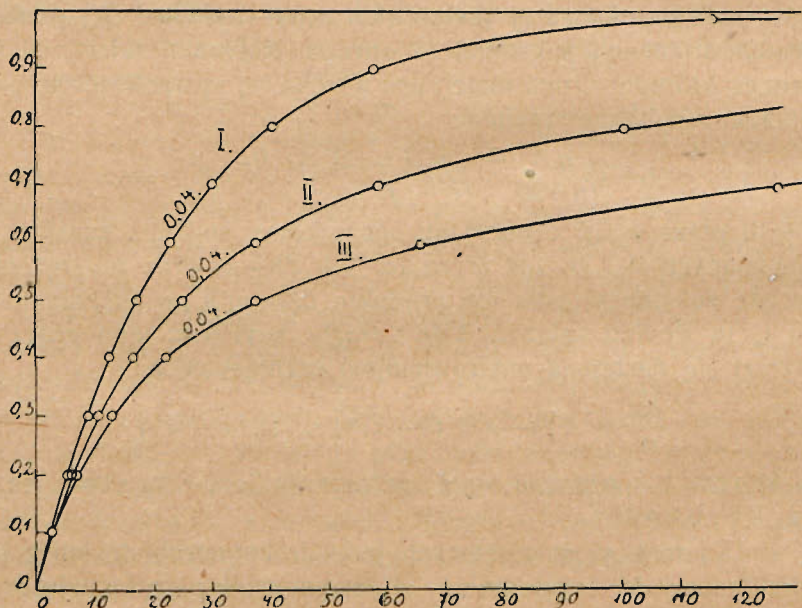
zaś dla reakcji dwudrobinowych uproszczonego typu:



postać analogiczną:

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (a-x)^2 \dots \dots \dots (5).$$

Przebieg w czasie dwu tych ostatnich reakcji, dla jednakowych wartości liczbowych współczynnika szybkości  $k_1 = k_2 = k_3, \dots$ , przedstawiają graficznie, w prostokątnym układzie współrzędnych, następujące krzywe, z których wynika, że reakcje jednodrobinowe osiągają ten sam stopień przemiany po upływie krótszego czasu, aniżeli reakcje dwudrobinowe, te zaś ostatnie w krótszym czasie, aniżeli reakcje trójdrobinowe i t. d.



rys. 1.

Niezwykła prostota zasadniczych założeń teoretycznych, na których *Van't Hoff* zbudował całą kinetykę klasyczną, miała tę ujemną stronę, że wyprowadzające się z owych założeń równania szybkości odtwarzały przebieg w czasie tylko nielicz-



nych, najprostszycy procesów chemicznych, które nazwałem „prostemi procesami popędowemi”.

Z punktu widzenia kinetycznego, pomienione procesy „popędowe” charakteryzują się tem, że poczynają się one z pewną szybkością maksymalną:

$$v_p = \left( \frac{dx}{dt} \right)_{t=0} = k \cdot a \cdot b = c, \dots \dots \dots (4)$$

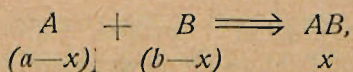
stałe malejącą w miarę postępu reakcji, i ostatecznie dobiegają do końca po upływie bardzo długiego okresu czasu z szybkością zbliżającą się asymptotycznie do zera:

$$v_k = \left( \frac{dx}{dt} \right)_{t=\infty} \equiv 0 \dots \dots \dots (5)$$

Następny doniosły etap w rozwoju kinetyki chemicznej stanowi podporządkowanie t. zw. „wpływów katalitycznych” pod prawo działania mas, dokonane przez *Wilhelma Ostwalda* w r. 1886.

*Van't Hoff* uważał owe „wpływy katalityczne” za czynniki uboczne, zakłócające prawidłowy — normalny przebieg procesów chemicznych w czasie, to też usunął on je i wyeliminował je ze swych rozważań teoretycznych. Natomiast *Ostwald*, opierając się na olbrzymim materiale obserwacyjnym, zaczerpniętym zarówno ze starszej jak i z nowszej literatury chemicznej, dowodzącym wielkiego rozpowszechnienia tych „wpływów katalitycznych”, doszedł do przekonania, że stanowią one bynajmniej nie przypadkowe, lecz istotne cechy działań chemicznych. Celem dokładniejszego poznania istoty tych „wpływów”, poddał on je w latach od 1885 do 1888 pomiarowym badaniom doświadczalnym i wykazał, że przyśpieszające działania „katalizatorów” są proporcjonalne do ich stężeń, że przeto katalizatory zmieniają tylko tempo samorzutnych procesów chemicznych.

Zgodnie z tym poglądem wyraził *Ostwald* matematycznie wpływ katalizatorów na szybkość procesów chemicznych w sposób następujący: Jeśli przyjąć, że mamy do czynienia z reakcją chemiczną, której materialna strona odpowiada równaniu stechiometrycznemu





a jej szybkość wyraża się równaniem różniczkowym:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a-x) (b-x) \dots \dots \dots (6)$$

zaś obecność katalizatora C o stężeniu  $c$  przyśpiesza tempo tego procesu, to według *Ostwald*a szybkość owej reakcji „katalizowanej” wyrazi się za pomocą równania różniczkowego:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2 c) (a-x) (b-x) \dots \dots (7)$$

Prawa strona tego równania daje się rozbić na dwa czony:

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

z czego wynika samo przez się, że szybkość każdej reakcji katalizowanej jest sumą dwóch szybkości składowych, mianowicie składa się ona z szybkości reakcji pierwotnej, nie katalizowanej,

$$\frac{dx'}{dt} = k_1 (a-x) (b-x) \dots \dots \dots (9)$$

oraz z szybkości reakcji katalitycznej

$$\frac{dx''}{dt} = k_2 c (a-x) (b-x) \dots \dots \dots (10)$$

Zatem w istocie swej każdy katalizator stwarza nową drogę reakcyjną, „drogę katalityczną“, w której bierze on czynny udział.

Ta *Ostwald*'owska teoria działań katalitycznych rozszerzyła dość znacznie zakres praktycznych zastosowań kinetyki chemicznej, jednakże nie rozszerzyła ona pierwotnych ram samejże kinetyki klasycznej. Reakcje bowiem katalityczne nie wychodzą poza obręb uprzednio wspomnianych „reakcyj popędowych“, t. j. takich, które się poczynają z maksymalną szybkością początkową:

$$v_p = \left( \frac{dx}{dt} \right)_{t=0} = (k_1 + k_2 c) a \cdot b = c', (11)$$

stałe malejącą w miarę postępu działania aż do wartości zerowych

$$v_k = \left( \frac{dx}{dt} \right)_{t=\infty} \equiv 0 \dots \dots \dots (12)$$

Trzeci, a zarazem i ostatni etap w rozwoju formalnej kinetyki chemicznej datuje się od wprowadzenia do niej w r. 1890,

przez *Wilhelma Ostwalda*, pojęcia t.zw. „autokatalizy“ czyli „samokatalizy“. Istota tego pojęcia polega na założeniu, że przyspieszające działanie katalityczne na szybkość przebiegu procesów chemicznych mogą wywierać nietylko substancje obce, czyli t. zw. „katalizatory“, lecz również i produkty danej reakcji, a nawet i same substancje reagujące. W myśl tych założeń stężenie „autokatalizatora“, a tem samem i jego wpływ na szybkość procesu winien się zmieniać wraz z postępowaniem reakcji, winien wraz z nim wzrastać bądź też maleć.

Gdybyśmy przeto rozważali najprostszą reakcję jednorodną:



której szybkość wyraża się równaniem różniczkowym

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a-x) \dots \dots \dots (13)$$

i gdyby produkt tej reakcji *B*, którego każdorazowe stężenie oznaczamy przez *x*, wywierał przyspieszające działanie na tempo przebiegu owego procesu, to w myśl definicji *Ostwalda*, szybkość reakcji autokatalizowanej w ten sposób wyraziłaby się równaniem różniczkowym:

$$\frac{dx}{dt} = [k_1 + k_2 x] (a-x) \dots \dots \dots (14)$$

W razie gdyby nie produkt, lecz sam substrat reakcji *A*, którego każdorazowe stężenie oznaczamy przez  $(a-x)$ , działał przyspieszająco, to na szybkość reakcji autokatalizowanej otrzyimalibyśmy analogiczne równanie

$$\frac{dx}{dt} = [k_1 + k_2 (a-x)] (a-x) \dots \dots \dots (15)$$

Z obu tych równań wynika jedno, mianowicie że na skutek przyspieszenia autokatalitycznego, wywieranego przez produkt, bądź też przez substrat reakcji, rząd odpowiedniego równania różniczkowego, czyli wykładnik z jakim występuje w owym równaniu zmienna *x*, wzrósł o jedną jednostkę w porównaniu do równania pierwotnego (13).

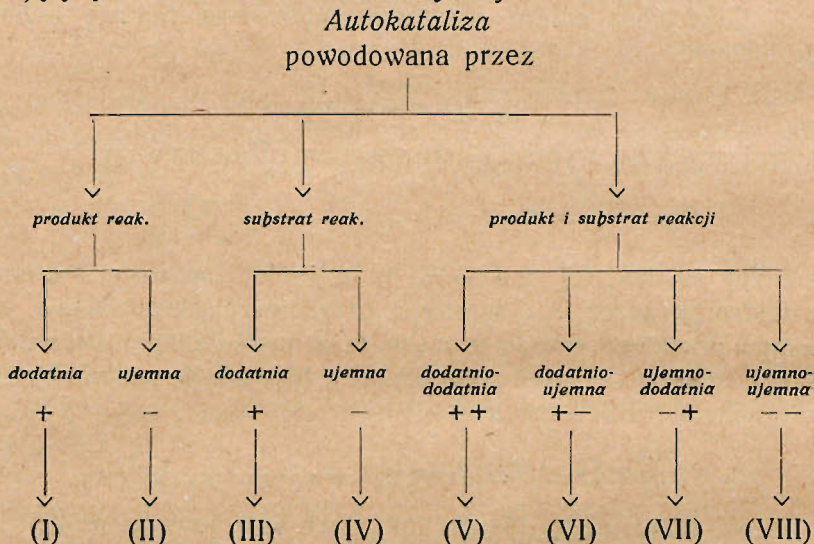
Profesor *Ostwald* nie wyciągnął z podanego przez się pojęcia autokatalizy tych wszystkich konsekwencji logicznych, jakie się dają zeń wyprowadzić. Tego rozwinięcia teorii reakcji



autokatalitycznych dokonałem poraz pierwszy w r. 1916, w pracy przedstawionej Polskiej Akademji Umiejętności w Krakowie<sup>1)</sup>.

W pomienionej pracy wyszedłem z założenia, że przyspieszające, względnie zwalniające działanie autokatalityczne, może wywierać nie tylko produkt oraz substrat reakcji, każdy z osobna,—lecz również oba one jednocześnie, i to zarówno w kierunku tym samym, jak i w kierunkach przeciwnych sobie.

Stosownie do tego założenia ogólnego otrzymujemy następujący podział działań autokatalitycznych:



Zatem otrzymujemy naogół osiem zasadniczo różnych typów działań autokatalitycznych, których całokształt daje się wyrazić, w przypadku reakcji  $n$  — drobinowej o szybkości samorzutnej:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)^n, \dots \dots \dots (16)$$

zapomocą następującego ogólnego równania różniczkowego:

$$\frac{dx}{dt} = [k_1 + k_2 x^{\pm m} (a-x)^{\pm p}] (a-x)^n, \dots \dots \dots (17).$$

kotórego prawa strona daje się rozbić na dwa czlony, mianowicie:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)^n + k_2 x^{\pm m} (a-x)^{\pm p} (a-x)^n \dots \dots \dots (18).$$

<sup>1)</sup> J. Zawidzki, Bull. Intern. l'Acad. Sci. Cracovie. A. 1916 339.



Wynika stąd, że również i w przypadkach autokatalizy mamy do czynienia z dwiema drogami reakcyjnymi, mianowicie z drogą pierwotnej reakcji bezpośredniej oraz z drogą reakcji autokatalitycznej, której szybkość wyraża się równaniem:

$$\frac{dx''}{dt} = k_2 x^{\pm m} (a-x)^{\pm p} (a-x)^n \dots \dots \dots (19).$$

Jeśli szybkość przebiegu reakcji na drodze bezpośredniej jest tak mała, że stała  $k_1$  znika wobec  $k_2$ , wówczas obserwujemy doświadczalnie tylko szybkość przebiegu reakcji na drodze autokatalitycznej. Dla ośmiu typów działań autokatalitycznych otrzymujemy wtedy następujące ogólne równania szybkości:

$$\text{Typ. (I)} \quad \frac{dx}{dt} = k_2 x^m (a-x)^n \dots \dots \dots (20)$$

$$\text{Typ. (II)} \quad \frac{dx}{dt} = k_2 \frac{(a-x)^n}{x^m} \dots \dots \dots (21)$$

$$\text{Typ. (III)} \quad \frac{dx}{dt} = k_2 (a-x)^p (a-x)^n \dots \dots \dots (22)$$

$$\text{Typ. (IV)} \quad \frac{dx}{dt} = k_2 \frac{(a-x)^n}{(a-x)^p} \dots \dots \dots (23)$$

$$\text{Typ (V)} \quad \frac{dx}{dt} = k_2 x^m (a-x)^p (a-x)^n \dots \dots \dots (24)$$

$$\text{Typ (VI)} \quad \frac{dx}{dt} = k_2 \frac{x^m (a-x)^n}{(a-x)^p} \dots \dots \dots (25)$$

$$\text{Typ (VII)} \quad \frac{dx}{dt} = k_2 \frac{(a-x)^p (a-x)^n}{x^m} \dots \dots \dots (26)$$

$$\text{Typ (VIII)} \quad \frac{dx}{dt} = k_2 \frac{(a-x)^n}{x^m (a-x)^p} \dots \dots \dots (27)$$

Większość z powyższych ośmiu typów reakcji autokatalizy prostej wykazuje przebieg w czasie całkiem różny od przebiegu uprzednio omawianych reakcji „popędowych“ oraz reakcji „katalitycznych“. Charakterystyczne cechy kinetyczne tego ich przebiegu w czasie zobrazują na przykładzie najprostszej reakcji autokatalitycznej jednodrobinowej, której szybkość wyraża się ogólnym równaniem różniczkowym

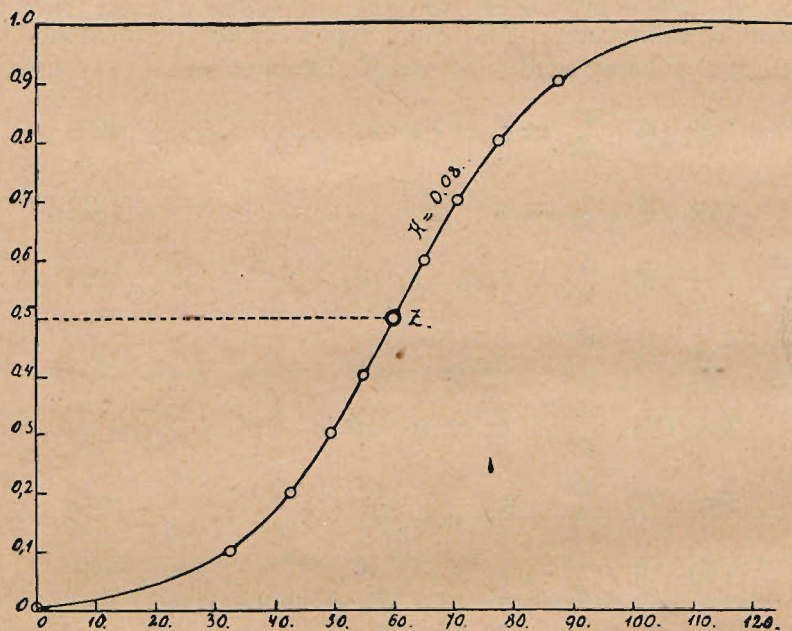
$$\frac{dx}{dt} = k_2 x^{\pm 1} (a-x)^{\pm 1} (a-x) \dots \dots \dots (28).$$



Dla pierwszego typu autokatalizy dodatniej, powodowanej produktem reakcji, otrzymamy wówczas jako równanie szybkości

$$\frac{dx}{dt} = k_2 x(a-x) \dots\dots\dots (29),$$

z którego wynika, że tego rodzaju reakcje poczynają się z szybkością zerową ( $v_p = 0$ ) i dobiegają do końca również z szybkością zerową ( $v_k = 0$ ). Rzeczywisty ich przebieg w czasie ilustruje wykres 2-gi



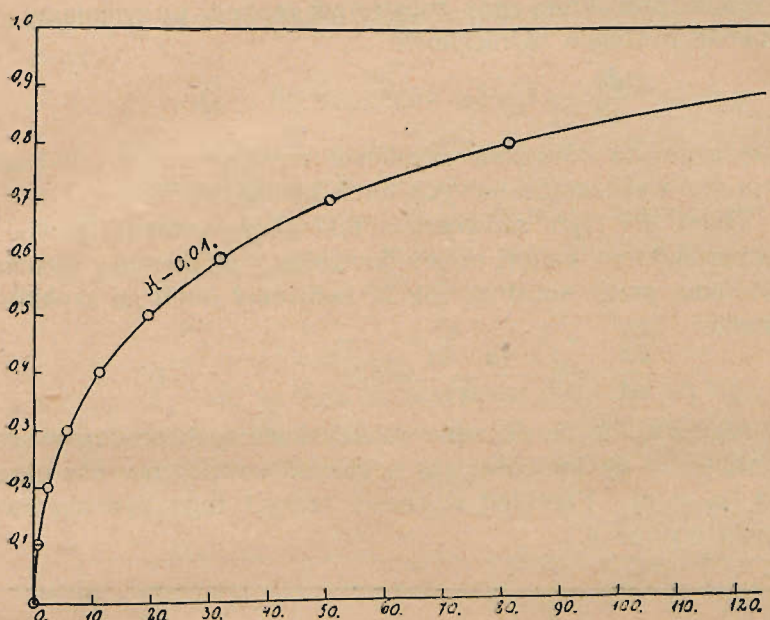
rys. 2.

Dla drugiego typu autokatalizy ujemnej, powodowanej również produktem reakcji, otrzymamy na szybkość równanie różniczkowe

$$\frac{dx}{dt} = k_2 \frac{(a-x)}{x} \dots\dots\dots (30),$$

z którego wynika, że prędkość początkowa tych reakcji jest nieskończenie wielka ( $v_p = \infty$ ), zaś prędkość końcowa nieskończenie mała ( $v_k = 0$ ). Przebieg w czasie tego rodzaju reakcji odtwarza załączony wykres 3-ci.





rys. 3.

Dla trzeciego typu autokatalizy dodatniej, powodowanej substratem reakcji, mamy na szybkość równanie:

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (a-x)^2 \dots \dots \dots (31)$$

formalnie identyczne z równaniem szybkości reakcji popędowych, dwudrobinowych, zatem nie przedstawiające pod względem kinetycznym nic nowego.

Natomiast dla typu *czwartego*, autokatalizy ujemnej, powodowanej również substratem reakcji, otrzymujemy na szybkość równanie

$$\frac{dx}{dt} = k_2 \frac{(a-x)}{(a-x)} = k_2, \dots \dots \dots (32)$$

z którego wynika, że tego rodzaju reakcje przebiegają w pewnych przypadkach ze stałą szybkością ( $v_p = v_k = c$ ). Graficznie przebieg ich w czasie wyraża się zapomocą linii prostej, przecinającej oś odciętych pod kątem  $\alpha$ , mniejszym od  $90^\circ$ .

Dla piątego typu autokatalizy dodatniej, powodowanej jed-



nocześnie produktem oraz substratem reakcji, otrzymujemy na szybkość równanie różniczkowe

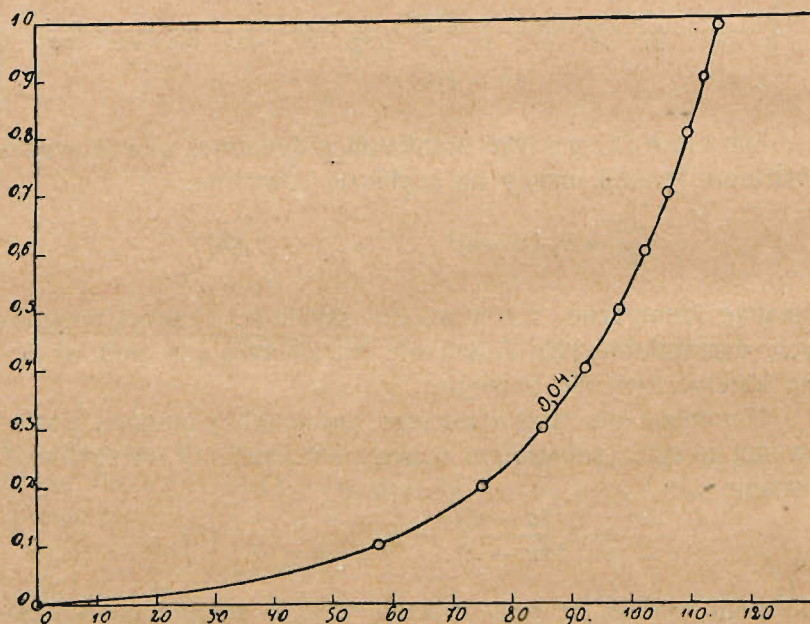
$$\frac{dx}{dt} = k_2 x (a - x)^2, \dots \dots \dots (33)$$

analogiczne do równania szybkości reakcji typu pierwszego, zatem nie wykazujące nowych cech kinetycznych.

Dalej dla typu *szóstego*, autokatalizy dodatniej powodowanej produktem reakcji, oraz jednoczesnej autokatalizy ujemnej wywieranej przez substrat reakcji, będziemy mieli na szybkość równanie

$$\frac{dx}{dt} = k_2 \frac{x \cdot (a-x)}{(a-x)} = k_2 x, \dots \dots \dots (34)$$

z którego wynika, że początkowa szybkość tych procesów jest zerowa ( $v_p = 0$ ), końcowa zaś szybkość posiada wartość określoną ( $v_k = c$ ). Przebieg w czasie reakcji tego rodzaju uwiidocznia wykres 4.



rys. 4.

Dla typu *siódmego* autokatalizy ujemnej, powodowanej produktem reakcji, oraz jednoczesnej autokatalizy dodatniej,



wywieranej przez substrat reakcji, otrzymuje się na szybkość równanie:

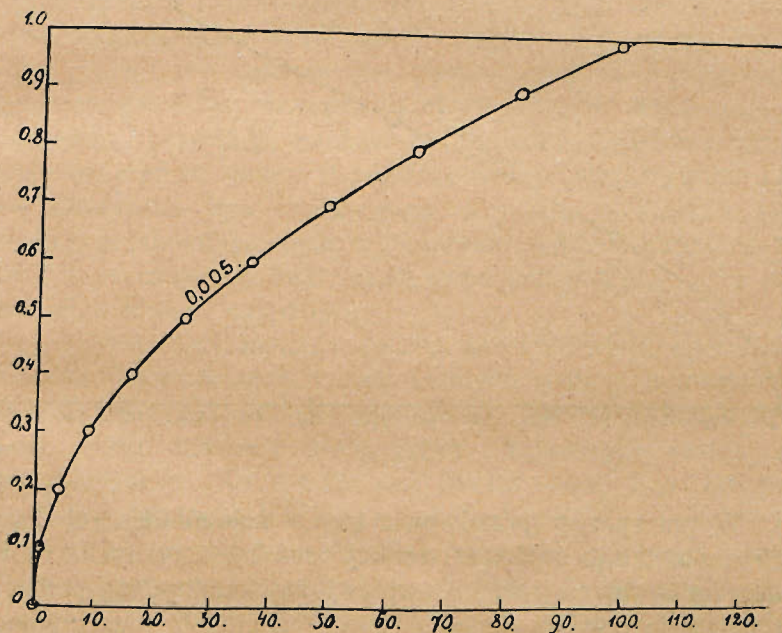
$$\frac{dx}{dt} = k_2 \frac{(a-x)^2}{x} \dots\dots\dots (35)$$

pod względem kinetycznym analogiczne do równania szybkości reakcyj autokatalitycznych typu drugiego.

Wreszcie dla typu ósmego autokatalizy ujemnej, powodowanej równocześnie przez produkt oraz substrat reakcji, będziemy mieli na szybkość równanie

$$\frac{dx}{dt} = k_2 \frac{(a-x)}{x(a-x)} = \frac{k_2}{x}, \dots\dots\dots (36)$$

z którego wynika, że tego rodzaju reakcje poczynają się z szybkością nieskończenie wielką ( $v_p = \infty$ ), a dobiegają do końca z szybkością skończoną ( $v_k = c$ ). Ich przebieg w czasie przedstawia wykres 5.



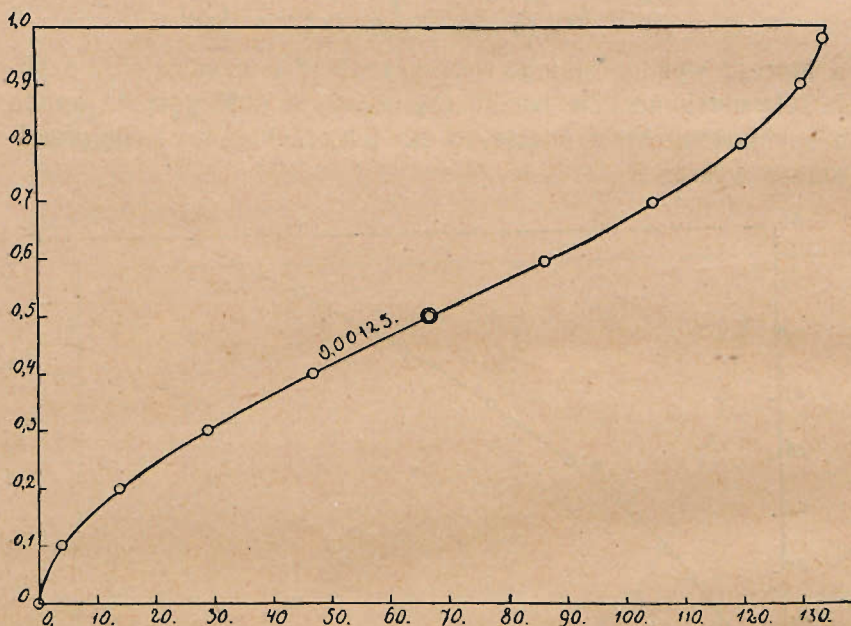
rys 5.

Nadto dla tego samego typu ósmego autokatalizy można otrzymać w pewnych razach jeszcze inny rodzaj równań szybkości. Przypadek ten zachodzi wówczas, gdy wykładnik  $p$  jest

liczbowo większy od wykładnika  $n$ . Naprzykład dla  $p = -2$ , a  $n = 1$  otrzymamy na szybkość równanie

$$\frac{dx}{dt} = k_2 \frac{(a-x)}{x(a-x)^2} = \frac{k_2}{x(a-x)}, \dots \dots \dots (57)$$

orzekające, że tego rodzaju reakcje poczynają się z szybkością nieskończenie wielką ( $v_p = \infty$ ) i dobiegają do końca również z szybkością nieskończenie wielką ( $v_k = \infty$ ), a tem niemniej nie należą one do kategorii reakcyj momentalnych. Przebieg wczase powyższej reakcji ilustruje wykres 6-ty.



rys. 6.

W ten sposób przedstawia się w najogólniejszych zarysach moja teoria szybkości reakcyj autokatalitycznych, teoria podporządkowująca formalnie wpływy autokatalityczne pod prawo działania mas, a jednocześnie znakomicie rozszerzająca ramy dotychczasowe kinetyki klasycznej. Gdy bowiem kinetyka klasyczna formuluje matematycznie przebieg w czasie tylko takich reakcyj chemicznych, które się poczynają z szybkościami wymiernymi, a dobiegają do końca z szybkościami zerowymi, to moja teoria działań autokatalitycznych wyraża ma-



tematycznie przebieg w czasie reakcyj chemicznych, wykazujących wszelkie możliwe kombinacje krańcowych wartości szybkości początkowych, z krańcowymi wartościami szybkości końcowych. Maksymalna liczba tego rodzaju dwójkowych kombinacji tych zasadniczych cech kinetycznych wynosi 9, albowiem możemy sobie wyobrazić tylko następujące dwójkowe ich zestawienia:

$v_p$	$v_k$	$v_p$	$v_k$	$v_p$	$v_k$
0	0	c	0	$\infty$	0
0	c	c	c	$\infty$	c
0	$\infty$	c	$\infty$	$\infty$	$\infty$

We wspomnianej uprzednio pracy, przedstawionej Akademii Umiejętności w r. 1916, wykazałem dowodnie, że wszystkie te kombinacje dwójkowe różnych wartości szybkości początkowych z szybkościami końcowymi były niejednokrotnie obserwowane, jak również, że dla wszystkich 8-miu wyodrębnionych przeze mnie zasadniczych typów działań autokatalitycznych dały się odszukać w dawniejszej literaturze chemicznej odpowiednie przykłady konkretne. Ponadto wykonane przeze mnie oraz przez moich współpracowników wyczerpujące badanie kinetyczne nad przebiegiem w czasie niektórych typów reakcyj autokatalitycznych, wykazały dowodnie słuszność wszystkich konsekwencyj logicznych, wyprowadzających się z odpowiednich równań szybkości.

Wyniki tych moich rozważań teoretycznych, zarówno jak i badań doświadczalnych nad kinetyką reakcyj autokatalitycznych, zyskały uznanie ze strony wielu wybitnych fizyko-chemików, czego dowodem treść listów otrzymanych swego czasu od profesorów: Arrheniusa, Ostwalda, Smoluchowskiego, Wegscheidera, Brediga, Bodensteina, Goldschmidta i innych. Tem niemniej oficjalna literatura fizyko-chemiczna, a zwłaszcza specjalna literatura kinetyczna, zachowuje o nich uporczywe milczenie. Dotychczas zaledwie tylko jeden prof. E. Washburn z Illinois zwrócił w swym podręczniku chemji fizycznej \*) baczniejszą uwagę na te moje

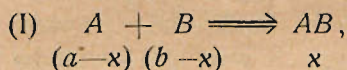
\*) E. W. Washburn, An Introduction to the principles of Physical Chemistry, New York 1921, p. 320.



prace, polecając ich studjum tym wszystkim, którzy się zajmują badaniami kinetycznemi.

Przyczynę tego milczenia specjalistów kinetyków o moich pomysłach teoretycznych przypisuję tej okoliczności, że aczkolwiek moja teoria działań autokatalitycznych podporządkowała te wpływy *formalnie* pod prawo działania mas, to jednak nie tłumacząc ich mechanizmu drobinowego, tem samem nie dostarczyła dowodu słuszności owego podporządkowania. Tę jej słabą stronę odczuwałem oddawna, to też niejednokrotnie zastanawiałem się nad prawdopodobnym mechanizmem drobinowym działań zarówno katalitycznych jak i autokatalitycznych. Wynikiem tych zastanawiań się i rozważań była próba wytłumaczenia działań katalitycznych zapomocą założenia o wytwarzaniu się stanów t. zw. „równowagi przejściowej“, o czem mówiłem obszerniej na jednym z poprzednich posiedzeń naszego towarzystwa \*).

Zasadnicza treść tego mego pomysłu daje się najlepiej zilustrować na konkretnym przykładzie samorzutnej reakcji dwudrobinowej



której szybkość wyraża się równaniem różniczkowem:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)(b-x) \dots \dots \dots (38)$$

Niechaj katalizator *C*, którego stężenie oznaczymy przez *c*, przyspiesza tempo tej reakcji, której szybkość wyrazi się wówczas równaniem:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2c)(a-x)(b-x) \dots \dots \dots (39)$$

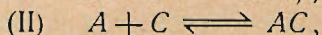
Jeżeli następnie założymy, że szybkość pierwotnej reakcji samorzutnej jest znikomo mała, czyli  $k_1 \equiv 0$ , wówczas praktycznie będziemy obserwowali tylko szybkość przebiegu pomienionego procesu na drodze katalitycznej, która ta szybkość wyrazi się równaniem:

$$\frac{dx}{dt} = k_2c(a-x)(b-x) \dots \dots \dots (40)$$

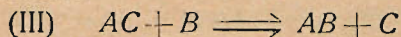
\*) Patrz. *J. Zawidzki*, Bull. intern. l'acad. sci Cracovie. A. 1917, 73.



Otóż mechanizm drobinowy tej drogi katalitycznej daje się w zupełności wytłumaczyć zapomocą założenia, że katalizator  $C$  wchodzi momentalnie, w sposób odwracalny, w połączenie addycyjne z jednym ze substratów reakcji, np. z:  $A$



a to połączenie  $AC$  reaguje ze swej strony bardzo szybko z drugim substratem reakcji  $B$ , tworząc związek trwały  $AB$  oraz regenerując katalizator



Z pomienionych trzech procesów chemicznych, szybkość pierwszego jest znikomo mała ( $v_1 = 0$ ), drugiego nieskończenie wielką ( $v_2 = \infty$ ), a tylko trzeciego wymierną i uchwytą ( $v_3 = c$ ), zatem doświadczalnie będziemy obserwowali tylko tę ostatnią. Jeśli przez symbole pomienionych trzech reakcji, ujęte w klamry prostokątne, oznaczymy każdorazowe stężenia odpowiednich substancji, to szybkość tej trzeciej reakcji następczej wyrazi się równaniem symbolicznem;

$$\frac{d[AB]}{dt} = k_3 [AC] \cdot [B] \dots \dots \dots (41)$$

A że z równania równowagi (II) wynika:

$$[AC] = k^1 [A][C],$$

przeto podstawiając tę wartość na  $[AC]$  w równaniu (41), otrzymamy ostatecznie

$$\frac{d[AB]}{dt} = k_3 \cdot k^1 [C][A][B] = k_2 [C][A][B], \dots \dots (42)$$

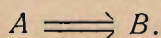
czyli innymi słowy poprzednie nasze równanie na szybkość drogi katalitycznej, t. j. równanie

$$\frac{dx}{dt} = k_2 c (a-x)(b-x) \dots \dots \dots (45)$$

Stosując konsekwentnie tę hipotezę o wytwarzaniu się stanów równowagi przejściowej do przebiegu reakcji autokatalitycznych, udało mi się w ciągu ubiegłego lata wytłumaczyć w sposób zadawalniający mechanizm drobinowy wszystkich ośmiu typów reakcji autokatalitycznych.

Zasadniczą treść tych moich pomysłów postaram się przedstawić na przykładzie najprostszej reakcji jednodrobinowej,

polegającej na przemianie substancji  $A$  na substancję  $B$ , czyli na reakcji symbolicznej:



Zalóżmy, że owa przemiana  $A$  na  $B$  może się dokonać wzdłuż każdej z 8-miu typowych dróg autokatalitycznych, o których uprzednio była mowa.

Dla pierwszego typu autokatalizy dodatniej, powodowanej produktem reakcji, szybkość naszej reakcji wyrazi się równaniem

$$\frac{dx}{dt} = k_2 x (a-x) \dots \dots \dots (44)$$

Co się tyczy wewnętrznego mechanizmu drobinowego tej drogi autokatalitycznej, to celem jego wytłumaczenia przyjmujemy istnienie następujących trzech reakcyj poszczególnych:

- (I) rk. pierwotnej  $A \Longrightarrow B$  z szybkością  $v_1 = 0$   
 (II) rk. równowagi  $A + B \rightleftharpoons AB$  „  $v_2 = \infty$   
 (III) rk. następczej  $AB \Longrightarrow 2B$  „  $v_3 = c$

Stąd na szybkość reakcji następczej (III) otrzymujemy:

$$\frac{d[2B]}{dt} = k_3 [AB] \dots \dots \dots (45)$$

a wstawiając z równania równowagi (II)

$$[AB] = k^1 [A] [B],$$

będziemy mieli ostatecznie:

$$\frac{d[2B]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_3 k_1 [A] [B] = k_2 x (a-x) \dots \dots \dots (46)$$

czyli równanie identyczne z równaniem szybkości (44).

Dla typu *drugiego* autokatalizy ujemnej powodowanej produktem reakcji, której szybkość wyraża się równaniem

$$\frac{dx}{dt} = k_2 \frac{(a-x)}{x} \dots \dots \dots (47)$$

zakładamy istnienie następujących trzech reakcyj:

- (I) rk. pierwotnej  $A \Longrightarrow B$  z szybkością  $v_1 = 0$   
 (II) rk. równowagi  $A \rightleftharpoons B + C$  „  $v_2 = \infty$   
 (III) rk. następczej  $C \Longrightarrow B$  „  $v_3 = c$

Na szybkość rk. następczej (III) będziemy mieli zatem

$$\frac{d[B]}{dt} = k_3 [C] \dots \dots \dots (48)$$



a po wstawieniu z równania równowagi (II)

$$[C] = k^1 \frac{[A]}{[B]}$$

otrzymamy ostatecznie

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_3 \cdot k^1 \frac{[A]}{[B]} = k_2 \frac{(a-x)}{x} \dots \dots \dots (49)$$

Dalej dla trzeciego typu autokatalizy dodatniej powodowanej substratem reakcji, którego szybkość wyraża się równaniem

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (a-x)^2 \dots \dots \dots (50)$$

zakładamy analogicznie współlistnienie trzech następujących reakcji:

- (I) rk. pierwotnej  $A \rightleftharpoons B$  z szybkością  $v_1 = 0$
- (II) rk. równowagi  $2A \rightleftharpoons A_2$  „  $v_2 = \infty$
- (III) rk. następczej  $A_2 \rightleftharpoons 2B$  „  $v_3 = c$ ,

skąd na szybkość rk. następczej otrzymamy

$$\frac{d[2B]}{dt} = k_3 [A_2],$$

a po wstawieniu z równania równowagi

$$[A_2] = k^1 [A]^2,$$

ostatecznie:

$$\frac{d[2B]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_3 k^1 [A]^2 = k_2 (a-x)^2 \dots \dots \dots (51)$$

Podobnie dla typu czwartego autokatalizy ujemnej, powodowanej substratem reakcji, którego szybkość wyraża się równaniem

$$\frac{dx}{dt} = k_2 \frac{(a-x)}{\sqrt{(a-x)}} = k_2 \sqrt{(a-x)} \dots \dots \dots (52)$$

przyjmujemy istnienie reakcji współczesnych:

- (I) rk. pierwotnej  $A_2 \rightleftharpoons 2B$  z szybkością  $v_1 = 0$
- (II) rk. równowagi  $A_2 \rightleftharpoons 2A$  „  $v_2 = \infty$
- (III) rk. następczej  $A \rightleftharpoons B$  „  $v_3 = c$ ,

Stąd szybkość rk. następczej wyrazi się równaniem:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_3 [A] \dots \dots \dots (53)$$

a po wstawieniu z równania równowagi

$$[A] = k^1 \sqrt{[A_2]}$$

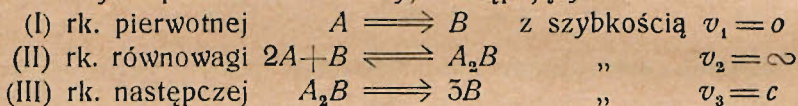
równaniem

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_3 k^1 \sqrt{[A_2]} = k_2 \sqrt{(a-x)} \dots \dots \dots (54)$$

Dla typu *piątego* autokatalizy dodatniej powodowanej jednocześnie produktem i substratem reakcji, którego szybkość wyraża się równaniem

$$\frac{dx}{dt} = k_2 x (a-x)^2, \dots \dots \dots (55)$$

zakładamy współistnienie reakcyj następujących:



Stąd na szybkość rk. następczej otrzymamy

$$\frac{d[3B]}{dt} = k_3 [A_2B],$$

że jednak  $[A_2B] = k^1 [A]^2 [B]$

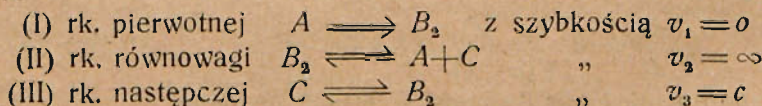
przeto ostatecznie

$$\frac{d[3B]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_3 \cdot k^1 [B] [A]^2 = k_2 x (a-x)^2 \dots \dots (56)$$

Następnie dla *szóstego* typu autokatalizy dodatniej przez produkt reakcji oraz jednoczesnej ujemnej przez substrat reakcji, której szybkość wyraża się równaniem

$$\frac{dx}{dt} = k_2 \frac{x}{(a-x)} \dots \dots \dots (57)$$

przyjmujemy występowanie następujących reakcyj współbieżnych:



Na szybkość rk. następczej otrzymamy zatem

$$\frac{d[B_2]}{dt} = k_3 [C], \dots \dots \dots (58)$$

a po uwzględnieniu, że

$$[C] = k^1 \frac{[B_2]}{[A]}$$

$$\frac{d[B_2]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_3 \cdot k^1 \frac{[B_2]}{[A]} = k_2 \frac{x}{(a-x)} \dots \dots \dots (59)$$



Dalej dla typu *siódmego* autokatalizy ujemnej przez produkt reakcji oraz dodatniej przez substrat reakcji, której szybkość odpowiada równaniu

$$\frac{dx}{dt} = k_2 \frac{(a-x)^2}{x} \dots \dots \dots (60)$$

zakładamy współlistnienie procesów następujących:

- (I) rk. pierwotnej  $A \implies B$  z szybkością  $v_1 = 0$
- (II) rk. równowagi  $2A \rightleftharpoons B + C$  „  $v_2 = \infty$
- (III) rk. następczej  $C \implies B$  „  $v_3 = c$

Stąd otrzymuje się na szybkość rk. następczej:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_3 [C] \dots \dots \dots (61)$$

a po wstawieniu z równania równowagi

$$[C] = k^1 \frac{[A]^2}{[B]},$$

ostatecznie

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_3 \cdot k^1 \frac{[A]^2}{[B]} = k_2 \frac{(a-x)^2}{x} \dots \dots \dots (62)$$

Wreszcie dla ostatniego, *ósmego* typu autokatalizy ujemnej powodowanej jednocześnie przez produkt i substrat reakcji, której szybkość w pewnych razach wyraża się równaniem

$$\frac{dx}{dt} = k_2 \cdot \frac{1}{x(a-x)} \dots \dots \dots (63)$$

musimy przyjąć współlistnienie aż czterech reakcyj poszczególnych:

- (I) rk. pierwotnej  $A \implies 2B$  z szybkością  $v_1 = 0$
- (II) rk. równowagi  $A \rightleftharpoons B + C$  „  $v_2 = \infty$
- (III) rk. równowagi  $C \rightleftharpoons 2A + D$  „  $v_3 = \infty$
- (IV) rk. następczej  $D \implies B$  „  $v_4 = c$

Stąd na szybkość rk. następczej otrzymamy

$$\frac{d[B]}{dt} = k_3 [D] \dots \dots \dots (64)$$

a po wstawieniu z reakcji równowagi wartości na

$$[D] = k^1 \frac{[C]}{[A]^2} \quad \text{oraz} \quad [C] = k^{11} \frac{[A]}{[B]}$$

ostatecznie

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_3 \cdot k^1 \cdot k^{11} \cdot \frac{1}{[B][A]} = k_2 \cdot \frac{1}{x(a-x)} \dots \dots \dots (65)$$



Z powyższych rozważań abstrakcyjnych wynika bezpośrednio, że wewnętrzny mechanizm drobinowy wszystkich typów działań autokatalitycznych daje się całkowicie wytłumaczyć zapomocą bardzo prostych założeń o występowaniu w tych działaniach pewnych stanów równowagi przejściowej, równowagi wytwarzającej się bądź to pomiędzy produktem reakcji a pewnym produktem pośrednim, bądź też pomiędzy substratem reakcji a owym produktem pośrednim. W ten sposób nawet najbardziej dziwaczne typy równań szybkości reakcyj autokatalitycznych, jak n. p.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_2}{x} \quad \text{lub} \quad \frac{dx}{dt} = \frac{k_2}{x(a-x)}, \dots\dots\dots (66)$$

równania na pozór całkiem sprzeczne z prawem działania mas, tą zasadniczą podwaliną całej kinetyki chemicznej, podporządkowują się całkowicie owemu prawu.

Wiadomo powszechnie, że samorzutne reakcje chemiczne, reakcje nie zakłócone ani wpływami katalitycznymi ani też wpływami autokatalitycznymi, mogą przebiegać w czasie z bardzo różnymi szybkościami, poczynając od szybkości niewymiernie małych, po przez szybkości uchwytne, aż do szybkości niezmiernie wielkich, nie dających się zmierzyć nawet za pomocą najczulszych przyrządów rejestrujących. I tak wszelkie procesy chemiczne, zachodzące w środowiskach stałych, wymagają dla swego dokonania niezmiernie długich okresów czasu, wynoszących niekiedy setki milionów lat. Natomiast procesy przebiegające pomiędzy związkami organicznymi, procesy z którymi codziennie mamy do czynienia w preparatyce organicznej, zachodzą na ogół nienazbyt wolno, ale również i nienazbyt szybko. Wreszcie wszelkie reakcje jonowe, zachodzące w roztworach wodnych, dokonywują się z szybkościami niezmiernie wielkimi, wprost nieuchwytnymi.

Jeśli przeto jakakolwiek samorzutna powolna reakcja chemiczna zostanie pośrednio skierowana na drogę jonową, to przez to samo tempo jej przebiegu w czasie będzie znakomicie przyspieszone. Owa pośrednia droga jonowa może być drogą bądź katalityczną, bądź też autokatalityczną. W pierwszym przypadku mechanizm kinetyczny danej reakcji pozostanie na pozór tym samym, podczas gdy w drugim przypadku ulegnie on zasadniczej zmianie, uwidoczniającej się w zmianie zależ-



ności funkcjonalnej szybkości od stężenia substancyj reagujących, względnie od stężenia produktów reakcji.

Każde stwierdzenie takich wpływów autokatalitycznych stanowi bardzo cenną zdobycz dla chemji, bowiem wskazuje ono, że w danym procesie wchodzi w grę stany równowag przejściowych, których rozpoznanie i zbadanie może rzucić całkiem nowe światło nietylko na wewnętrzny mechanizm badanego procesu, ale również i na subtelności chemiczne substancyj, przyjmujących czynny udział w owym procesie.

---

Streszczając ostateczne wyniki moich badań nad kinetyką reakcji autokatalitycznych, dochodzę do wniosku, że naczelnem prawem wszelkich działań chemicznych pozostaje i nadal Berthollet'owskie prawo działania mas, z tem wszakże uzupełnieniem, że szybkość procesów jednokierunkowych jest na ogół zależna nie tylko od stężeń substancyj reagujących, lecz również i od stężeń produktów owych procesów.

