

PODSTAWY CHEMII

Praca zbiorowa pod kierunkiem
prof. dr. hab. Mikołaja Tarasiewicza



BIAŁYSTOK 1998

Zespół autorski

prof. dr hab. HELENA PUZANOWSKA-TARASIEWICZ (rozdziały 10, 12, 13)

prof. dr hab. MIKOŁAJ TARASIEWICZ (rozdziały 1, 3, 4)

dr SŁAWOMIR GRABOWSKI (rozdział 5)

mgr ALINA GRUDNIEWSKA (rozdział 4)

dr JADWIGA JAROSZYŃSKA-TURULSKA (rozdział 6)

dr JOANNA KARPIŃSKA (rozdział 7)

dr EWA KLESZCZEWSKA (rozdział 1)

dr ANATOL KOJŁO (rozdział 9)

mgr LUDMIŁA KUŹMICKA (rozdział 2)

dr JACEK MICHAŁOWSKI (rozdział 3)

dr WIESŁAWA MISIUK (rozdział 8)

dr BARBARA STARCZEWSKA (rozdział 12)

dr ELŻBIETA WOŁYNIEC (rozdziały 10, 11)

Rozdział 7

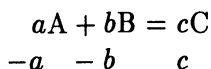
Kinetyka reakcji chemicznych

Dział chemii zajmujący się badaniem szybkości reakcji chemicznych i jej zależności od stężenia oraz formułujący równania kinetyczne reakcji nazywamy *kinetyką chemiczną*. Kinetyka chemiczna zajmuje się również badaniem mechanizmów zachodzących reakcji.

Mechanizm reakcji jest to cały zespół procesów elektronowych, który prowadzi do przemiany cząsteczek substancji wyjściowych w produkty końcowe. Przedstawienie mechanizmu powinno objąć zachowanie się wszystkich atomów biorących udział w reakcji od początku do końca, zmiany sił wiążących atomy oraz zmiany energii układu podczas biegu reakcji. Szczegółowy opis zachodzących podczas reakcji przemian nie jest możliwy. Dlatego też kinetyka chemiczna nie zajmuje się badaniem wszystkich stanów pośrednich układu reagującego, lecz określonych, wyróżniających się punktów podczas przebiegu reakcji. Tymi punktami, poza substratami i produktami (start i meta), są stany przejściowe (kompleksy aktywne, zderzenia aktywne), poprzez które biegnie reakcja oraz jej produkty pośrednie.

7.1. Liczba postępu reakcji

Rozważmy reakcję przebiegającą w układzie zamkniętym:



gdzie: A, B – substraty reakcji, C – produkt reakcji, $-a$, $-b$, c – współczynniki stechiometryczne odpowiednio dla substratów i dla produktu (znak minus oznacza ubytek substratu), które dalej będą oznaczone symbolem ν_i .

Liczba postępu reakcji ξ (małe ksi) nazywamy stosunek różnicy liczby moli substancji i (n_i^t) po upływie czasu t od momentu rozpoczęcia reakcji i liczby moli tej substancji w chwili początkowej (n_i^0) do odpowiedniego współczynnika stechiometrycznego. Dla rozważanej przez nas reakcji liczba postępu reakcji ma następującą postać:

$$\xi = -\frac{n_A^t - n_A^0}{\nu_A} = -\frac{n_B^t - n_B^0}{\nu_B} = \frac{n_C^t - n_C^0}{\nu_C} \quad (7.1)$$

7.2. Równania kinetyczne

Szybkość reakcji definiuje się jako zmianę stężenia (ubytek substratu lub przyrost produktu) reagenta w jednostce czasu. Dla reakcji przebiegającej według następującego równania stechiometrycznego:



szybkość reakcji można określić poprzez ubytek stężenia substratów lub przyrost stężenia produktów w zależności od czasu:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} \quad (7.3)$$

gdzie: $[A], [B], [C], [D]$ – stężenia substratów A i B oraz produktów C i D, a, b, c, d – współczynniki stechiometryczne.

Szybkości reakcji odniesione do substratu lub do produktów mogą być różne. Dla uzyskania jednakowych wartości stosujemy ocenę szybkości reakcji na podstawie stopnia jej zaawansowania. W tym celu posługujemy się liczbą postępu reakcji ξ . Dla reakcji (7.2) liczba postępu reakcji oznacza, że przereagowało $a \cdot \xi$ moli substancji A i $b \cdot \xi$ moli substancji B, przy czym powstało $c \cdot \xi$ moli substancji C oraz $d \cdot \xi$ moli substancji D. Postęp reakcji można określić za pomocą następujących zależności:

$$\xi = -\frac{1}{a} \Delta A = -\frac{1}{b} \Delta B = +\frac{1}{c} \Delta C = +\frac{1}{d} \Delta D \quad (7.4)$$

Odnosząc przyrost postępu reakcji do określonej jednostki czasu otrzymujemy wyrażenie na tzw. średnią szybkość reakcji:

$$v = \frac{\Delta \xi}{\Delta t} \quad (7.5)$$

Ogólnie zaś szybkość reakcji w dowolnie małym przedziale czasu wyraża się następująco:

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad (7.6)$$

gdzie: V – objętość układu reakcyjnego.

Uwzględniając definicję stężenia ($c = n/V$) oraz to, że $d\xi = dn_i/\nu_i$, otrzymujemy:

$$v = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d\left(\frac{n_i}{V}\right)}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt} \quad (7.7)$$

Określona równaniem (7.7) szybkość reakcji nie zależy od wyboru substancji, której stężenie mierzymy. Szybkość reakcji chemicznej wyrażona za pomocą liczby postępu reakcji jest zawsze dodatnia, gdyż dla substratów $\nu_i < 0$ oraz $dc_i/dt < 0$, podczas gdy dla produktów $\nu_i > 0$ oraz $dc_i/dt > 0$.

Szybkość reakcji rzadko jest wielkością stałą w określonej temperaturze, jest natomiast funkcją stężenia jednego lub większej liczby składników reagującego układu. Funkcję przedstawiającą zależność szybkości reakcji chemicznej od stężeń reagentów nazywamy *równaniem kinetycznym*. Dla reakcji (7.2) równanie kinetyczne ma następującą postać:

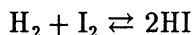
$$v = \frac{dx}{dt} = kc_A^a c_B^b \quad (7.8)$$

gdzie: c_A i c_B – stężenia substratów, a, b – współczynniki stechiometryczne reakcji (7.2), k – stała szybkości reakcji, x – chwilowe stężenie jednego z produktów.

Współczynniki potęgowe przy stężeniach poszczególnych reagentów noszą nazwę *rzędów reakcji* w stosunku do kolejnych reagentów, natomiast ich suma

$$n = a + b$$

określa *ogólny rząd reakcji*. Np. dla reakcji



równanie kinetyczne ma postać:

$$v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{HI}]}{dt} = k[\text{H}_2][\text{I}_2] \quad (7.9)$$

Tworzenie się jodowodoru jest więc reakcją drugiego rzędu względem powstającego HI, natomiast pierwszego wobec H_2 i I_2 .

Nie zawsze równanie kinetyczne szybkości reakcji można wyprowadzić na podstawie stechiometrycznego równania reakcji. Przykładem takim jest reakcja powstawania bromowodoru. Chociaż reakcja bromu z wodorem: $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightleftharpoons 2\text{HBr}$ przebiega według podobnego równania stechiometrycznego jak reakcja powstawania jodowodoru, to znalezione dla niej empiryczne równanie kinetyczne ma zupełnie inną postać:

$$v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k'[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + k'' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}} \quad (7.10)$$

Wynika to z mechanizmu – etapów pośrednich danej reakcji. Dlatego też często w równaniach kinetycznych opisujących przebieg reakcji stężenia występują w potęgach ułamkowych, niektóre zaś reakcje opisywane są za pomocą jeszcze bardziej złożonych równań algebraicznych.

Również współczynniki potęgowe przy stężeniach w równaniu kinetycznym nie zawsze pokrywają się ze współczynnikami stechiometrycznymi reakcji chemicznej. Dzieje się tak dlatego, że równanie chemiczne jest wypadkowym obrazem przemiany chemicznej nie uwzględniającym etapów pośrednich. Współczynniki potęgowe równania kinetycznego szybkości reakcji byłyby równe współczynnikom stechiometrycznym równania reakcji, gdyby te ostatnie wyrażały liczbę poszczególnych cząsteczek biorących udział w przemianie prowadzącej do produktu. Liczbę cząsteczek biorących udział w przemianie elementarnej określa tzw. *cząsteczkowość (molekularność) reakcji*. Tylko w przypadku gdy reakcja przebiega poprzez jedną przemianę elementarną, rząd reakcji, cząsteczkowość oraz suma współczynników stechiometrycznych są sobie równe. Podsumowując, można powiedzieć, że rząd reakcji stosuje się do opisu eksperymentalnego równania szybkości, natomiast cząsteczkowość określa teoretyczny mechanizm przemiany elementarnej.

Wielkość k w równaniu (7.8) wyraża szybkość reakcji obserwowanej w chwili, gdy stężenia wszystkich substancji w układzie reakcyjnym są równe jedności. Nazywana jest ona *stałą szybkości reakcji* i jest dla danej reakcji wielkością stałą w danej temperaturze. Wymiar stałej k zależy od rzędu reakcji i ogólnie można go wyrazić następująco:

$$(\text{jednostka stężenia})^{1-n} (\text{jednostka czasu})^{-1}$$

Innym parametrem charakteryzującym przebieg reakcji jest tzw. *czas połowkowy reakcji* ($t_{1/2}$), czyli czas, po upływie którego stężenie substratu spada do połowy początkowej wartości.

7.2.1. Równanie kinetyczne reakcji zerowego rzędu

Reakcje, których szybkość przebiegu jest stała, niezależna od stężeń reagentów, nazywamy reakcjami zerowego rzędu. Równanie kinetyczne tego typu procesów można przedstawić następująco:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k \quad (7.11)$$

Po scałkowaniu równania kinetycznego (7.11) uzyskujemy zależność:

$$\frac{x}{t} = k \quad (7.12)$$

gdzie: x – chwilowe stężenie produktu.

Wynika stąd, że stała szybkości reakcji zerowego rzędu ma wymiar $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.

Na podstawie równań (7.11) i (7.12) można stwierdzić, że w przypadku reakcji zerowego rzędu stężenie substratu maleje liniowo od wartości początkowej do zera, a czas połowicznej przemiany wynosi:

$$t_{1/2 \text{ 0-rzędu}} = \frac{c_{0A}}{2k} \quad (7.13)$$

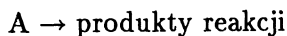
gdzie: c_{0A} – stężenie początkowe substratu A.

Z reakcjami zerowego rzędu spotykamy się stosunkowo rzadko. Należą do nich reakcje, w których stężenie substratu w fazie reagującej jest stałe, uwarunkowane równowagą z substratem w innej fazie, np. reakcja rozpadu gazowego N_2O_5 pozostającego w równowadze z N_2O_5 stałym. Również niektóre procesy fotochemiczne, których szybkość zależy jedynie od natężenia światła, są reakcjami zerowego rzędu. Reakcje zachodzące na katalizatorach kontaktowych, w których powierzchnia jest stale nasycana zaadsorbowaną substancją, zaliczamy do reakcji zerowego rzędu, np. termiczny rozkład NH_3 na kontakcie wolframowym przy niezbyt niskich ciśnieniach NH_3 nad katalizatorem.

7.2.2. Równanie kinetyczne reakcji pierwszego rzędu

Rząd reakcji, jak również cząsteczkowość większości reakcji, wyraża się małymi liczbami, nie przekraczającymi 3.

Równanie kinetyczne reakcji pierwszego rzędu opisywanej równaniem:



można przedstawić w następujący sposób:

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A \quad (7.14)$$

Po scałkowaniu otrzymamy wyrażenie:

$$\ln \frac{c_{0A}}{c_A} = kt \quad (7.15)$$

gdzie: c_{0A} – początkowe stężenie substratu.

Wyliczony na podstawie równania (7.15) wymiar stałej szybkości reakcji pierwszego rzędu wynosi s^{-1} . Wstawiając do równania (7.15) $c_A = 0,5c_{0A}$, otrzymujemy wyrażenie określające czas połowicznej przemiany reakcji pierwszego rzędu:

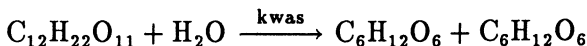
$$t_{1/2 \text{ I-rzędu}} = \frac{\ln 2}{k} \quad (7.16)$$

Z równania (7.16) wynika, że dla reakcji pierwszego rzędu czas połowicznej przemiany nie zależy od wyjściowego stężenia substratu, jest natomiast odwrotnie proporcjonalny do stałej szybkości reakcji. Im dłuższy jest okres połowicznej przemiany, tym mniejsza jest stała szybkości reakcji pierwszego rzędu. Prawdziwymi reakcjami pierwszego rzędu są procesy przemian jądrowych, które jednak w ścisłym tego słowa znaczeniu nie są reakcjami chemicznymi. Kinetyka zjawisk promieniotwórczych i przemian jądrowych została omówiona w rozdziale 1.3.1.

Reakcje chemiczne pierwszego rzędu są stosunkowo rzadkie. Tym niemniej znane są reakcje tego typu. Przykładem jest reakcja rozkładu eteru dimetylowego przebiegająca w fazie gazowej:



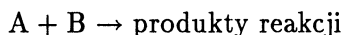
Reakcja ta jest jednocześnie reakcją jednocząsteczkową. Reakcja opisywana równaniem kinetycznym pierwszego rzędu nie musi być reakcją jednocząsteczkową. Typowym przykładem wielocząsteczkowej (dwucząsteczkowej) reakcji pierwszego rzędu jest reakcja inwersji sacharozy:



W reakcji tej bierze udział woda. W normalnych warunkach występuje w tak dużym nadmiarze, że jej stężenie nie ulega praktycznie żadnym zmianom w toku reakcji. Dlatego też udział wody pomija się w równaniu kinetycznym.

7.2.3. Równanie kinetyczne reakcji drugiego rzędu

Dla reakcji drugiego rzędu:



szybkość reakcji jest proporcjonalna do iloczynu stężeń dwóch reagujących substratów. Równanie kinetyczne ma postać:

$$-\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = kc_Ac_B \quad (7.17)$$

lub gdy $c_A = c_B$

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2 \quad (7.18)$$

Po scałkowaniu równania kinetycznego reakcji drugiego rzędu, otrzymujemy następujące równanie:

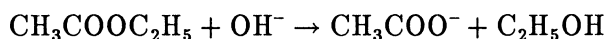
$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = kt \quad (7.19)$$

Z powyższego wyrażenia wynika, że jednostką stałej szybkości reakcji drugiego rzędu jest $s^{-1} \cdot (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1}$.

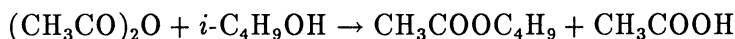
Obliczony na podstawie równania (7.18) czas połowicznej przemiany jest równy:

$$t_{1/2 \text{ II-rzędu}} = \frac{1}{kc_0} \quad (7.20)$$

Czas połowicznej przemiany reakcji drugiego rzędu zależy od początkowego stężenia reagenta. Reakcje drugiego rzędu są najczęściej spotykanym w praktyce typem reakcji. Przykładem może być reakcja hydrolizy estrów w środowisku alkalicznym:

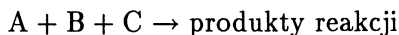


Innym przykładem reakcji drugiego rzędu w roztworach jest reakcja bezwodnika kwasu octowego z butanolem w roztworze benzenowym:



7.2.4. Reakcje trzeciego rzędu

Reakcje te przebiegają według równania:



Szybkość reakcji jest proporcjonalna do iloczynu stężeń reagujących substancji:

$$-\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = -\frac{dc_C}{dt} = kc_A c_B c_C \quad (7.21)$$

Jeśli stężenia reagujących substancji są sobie równe (najprostszy przypadek), czyli $c_A = c_B = c_C$, wówczas równanie (7.21) przyjmie prostszą postać:

$$-\frac{dc}{dt} = kc^3 \quad (7.22)$$

Po scałkowaniu równania otrzymujemy:

$$\frac{c_0^2 - c^2}{2c^2 \cdot c_0^2} = kt \quad (7.23)$$

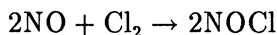
Z powyższego równania wynika, że dla reakcji trzeciego rzędu jednostką stałej szybkości reakcji jest $s^{-1} \cdot (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-2}$.

Obliczony na podstawie równania (7.23) czas połowicznej przemiany reakcji trzeciego rzędu wynosi:

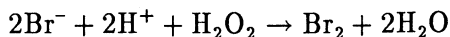
$$t_{1/2} \text{ III-rzędu} = \frac{3}{2} \frac{1}{kc_0^2} \quad (7.24)$$

Czas połowicznej przemiany reakcji trzeciego rzędu jest odwrotnie proporcjonalny do kwadratu stężeń początkowych reagentów.

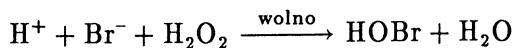
Jednoczesne zderzenie trzech cząsteczek jest mało prawdopodobne, dlatego też reakcje trójcząsteczkowe są bardzo rzadkie. Tym niemniej spotyka się w praktyce reakcje tego typu, np. reakcja tworzenia chlorku nitrozyłu przebiegająca w fazie gazowej:



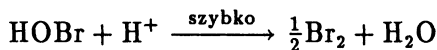
Jako przykład reakcji trzeciego rzędu w roztworach można wymienić utlenianie jonów bromkowych nadtlakiem diwodoru:



Gdyby powyższa reakcja przebiegała w jednym etapie, musiałoby dojść do spotkania aż pięciu cząsteczek: dwóch jonów Br^- , dwóch jonów H^+ i cząsteczki nadtlaku diwodoru. W rzeczywistości mechanizm tej reakcji obejmuje dwa etapy:



oraz



Wypadkowa szybkość tej reakcji jest limitowana szybkością etapu najwolniejszego. Można ją przedstawić za pomocą następującej zależności:

$$v = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = \frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = k[\text{H}^+][\text{Br}^-][\text{H}_2\text{O}_2]$$

Wynika stąd, że jest to reakcja trzeciego rzędu.

7.2.5. Równania kinetyczne reakcji wyższych rzędów

Przedstawione rozważania na temat równań kinetycznych reakcji różnych rzędów można przedstawić w postaci ogólnej. W przypadku gdy szybkość reakcji jest proporcjonalna do n -tej potęgi stężenia jednego z substratów, otrzymujemy następujące równanie kinetyczne:

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc^n \quad (7.25)$$

Rozwiązanie tego równania dla $t = 0$ i przy $n \neq 1$ ma postać:

$$k = \frac{1}{(n-1)t} \left[\frac{1}{c^{(n-1)}} - \frac{1}{c_0^{(n-1)}} \right] \quad (7.26)$$

Wstawiając do wzoru (7.26) $c = 0,5c_0$, otrzymujemy wyrażenie na czas połowicznej przemiany:

$$t_{1/2 \text{ } n\text{-rzędu}} = \frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1)kc_0^{(n-1)}} \quad (7.27)$$

W praktyce raczej rzadko korzysta się z przedstawionych powyżej wzorów. Procesy o skomplikowanym mechanizmie są najczęściej procesami złożonymi z kilku prostych elementarnych reakcji. Szczegółowa analiza zachodzących reakcji pozwala wyznaczyć etap najwolniejszy, od którego zależy wypadkowa szybkość przemiany. Równanie kinetyczne opisujące szybkość tego etapu jest jednocześnie ogólnym równaniem całej przemiany. Takie podejście pozwala skorzystać ze stosunkowo prostych wzorów opisujących reakcje niższych rzędów.

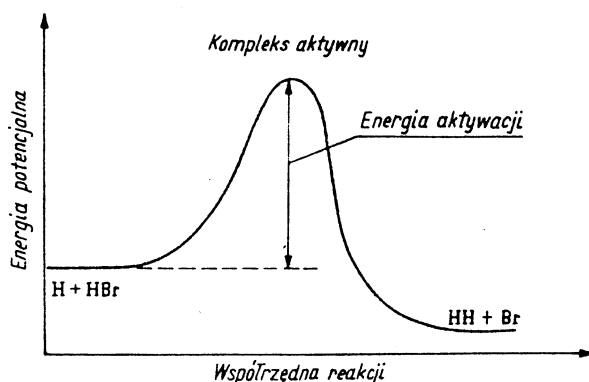
7.3. Teorie kinetyki reakcji

Jak już zostało powiedziane na początku tego rozdziału, kinetyka chemiczna zajmuje się nie tylko badaniem szybkości reakcji, ale również usiłuje wnikać w molekularny mechanizm zachodzących przemian. Stara się odpowiedzieć na pytanie, w jaki sposób substraty A i B są przekształcane w produkty C i D. Istnieją dwie teorie tłumaczące mechanizm reakcji: 1) teoria zderzeń aktywnych i 2) teoria kompleksu aktywnego.

7.3.1. Teoria zderzeń aktywnych

Podstawowym założeniem tej teorii jest powstawanie produktów reakcji w wyniku zderzeń dwóch reagujących cząsteczek A i B. Szybkość reakcji jest proporcjonalna do liczby zderzeń. Można ją obliczyć na podstawie praw kinetycznej teorii gazów. Dla zwykłego gazu o średniej masie molowej od 20 do 100 i średniej średnicy cząsteczek od 0,2 do 0,6 nm, w temperaturze 300 K, liczba zderzeń cząsteczek wynosi : $Z \approx 10^{11} \cdot 10^{12} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Taka częstotliwość zderzeń sugerowałaby, że szybkość reakcji powinna być dziesiątki razy wyższa od obserwowanej. Wynika stąd, że istnieją jakieś warunki ograniczające skuteczność zderzeń.

Aby zderzenie było efektywne w sensie chemicznym, cząsteczki biorące udział w procesie elementarnym (zderzeniu) muszą posiadać wystarczający zasób energii. Energia ta nosi nazwę energii aktywacji, która podczas zderzenia aktywnego jest zużyta na rozerwanie starych wiązań z jednoczesnym wytworzeniem nowych. Zazwyczaj energia aktywacji jest rzędu $80\text{--}170 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Zmiany energii cząsteczek w czasie reakcji przedstawia rysunek 7.1.



Rys. 7.1. Zmiany energii cząsteczek w czasie reakcji

Nie wszystkie zderzenia cząstek znajdujących się w odpowiednim stanie energetycznym są efektywne. Aby mogło dojść do przegrupowania wiązań w trakcie zderzenia, reagujące cząsteczki muszą zająć względem siebie odpowiednie położenie geometryczne. Czynnikiem ten nazywamy ograniczeniem sterycznym. Jeżeli położenie jest niekorzystne, cząsteczki pomimo posiadanej energii aktywacji nie wejdą w reakcję. Uwzględniając powyższe uwagi, w myśl teorii zderzeń aktywnych, wyrażenie na stałą szybkości reakcji chemicznej ma postać:

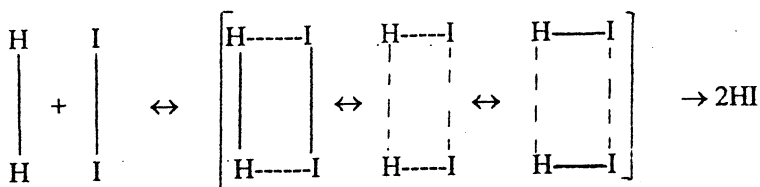
$$k = pZe^{-E_a/RT} \quad (7.28)$$

gdzie: p – współczynnik steryczny charakteryzujący ograniczenia geometryczne ($p = 1 \cdot 10^{-7}$), E_a – energia aktywacji, Z – liczba zderzeń elementarnych, T – temperatura, R – stała gazowa.

Z równania (7.28) wynika, że szybkość reakcji zależy przede wszystkim od energii aktywacji. Im wyższa jest ta energia, tym wolniej przebiega reakcja.

7.3.2. Teoria kompleksu aktywnego

Teoria zderzeń aktywnych bardzo dobrze wyjaśnia przebieg reakcji pomiędzy cząsteczkami prostymi. Natomiast w przypadku reakcji cząsteczek o złożonej budowie nie daje zgodnych wartości szybkości reakcji obliczonych teoretycznie z otrzymanymi na drodze doświadczalnej. Nie pozwala również na interpretację przebiegu reakcji odwracalnych. Trudności te usuwa teoria kompleksu aktywnego. Teoria ta zakłada, że podczas zderzenia aktywnego dwóch cząsteczek powstaje związek przejściowy, tzw. *kompleks aktywny*. Jest to nietrwałe, addycyjne połączenie atomów – stan przejściowy, który po przegrupowaniu elektronów walencyjnych i nowym rozdzieleniu cząsteczek przechodzi z określoną szybkością w produkty reakcji. Połączenie to może się również rozpaść na substancje wyjściowe, z którymi pozostaje w równowadze. Np. w reakcji wodoru z jodem kompleks aktywny powstaje w wyniku skutecznego zderzenia dwóch cząsteczek (H_2 i I_2), które przy tym łączą się przejściowo ze sobą. Polega to na tworzeniu słabych wiązań pomiędzy atomami wodoru i jodu z jednoczesnym osłabieniem wiązań pierwotnych. Kompleks aktywny jest nietrwały i rozpada się na cząsteczki jodowodoru. Mechanizm omawianej reakcji można przedstawić następującym schematem:



Szybkość przechodzenia kompleksu (X^*) w produkty reakcji jest równa ogólnej szybkości całej reakcji. Rozpatrzmy dowolną reakcję dwucząsteczkową:



Szybkość tej reakcji jest proporcjonalna do stężenia stanów przejściowych:

$$\frac{d[C]}{dt} = b[(X^*)] \quad (7.30)$$

Aktywny kompleks (X^*) jest w równowadze z substratami, a stała równowagi tej reakcji K^* wynosi:

$$K^* = \frac{[(X^*)]}{[A][B]} \quad (7.31)$$

stąd stężenie kompleksu aktywnego wynosi:

$$[(X^*)] = K^*[A][B] \quad (7.32)$$

Szybkość reakcji będzie określona wyrażeniem:

$$\frac{d[C]}{dt} = bK^*[A][B] \quad (7.33)$$

Stała b jest czynnikiem częstości, określa szybkość, z jaką aktywny kompleks przechodzi do stanu końcowego lub początkowego reakcji. Jest więc odwrotnością czasu „życia” takiego kompleksu. Czas „życia” kompleksu aktywnego jest bardzo krótki.

7.4. Czynniki wpływające na szybkość reakcji

Czynniki wpływającymi na szybkość reakcji są:

- 1) stężenia reagentów (wpływ stężenia na szybkość reakcji został omówiony w punkcie dotyczącym rzędowości reakcji);
- 2) temperatura;
- 3) siła jonowa roztworu (efekt solny);
- 4) geometria reagujących cząsteczek (tzw. wpływy steryczne);

5) obecność w roztworze substancji zmieniających szybkość reakcji (katalizatorów lub inhibitorów).

7.4.1. Wpływ temperatury na szybkość reakcji

Z pomiarów stałych szybkości reakcji chemicznych w różnych temperaturach wynika, że wpływ temperatury na szybkość reakcji jest bardzo duży. Stałe szybkości przeważającej liczby reakcji rosną wraz ze wzrostem temperatury. Zazwyczaj podwyższenie temperatury o 10°C zwiększa stałe szybkości od dwóch do czterech razy. Zależność pomiędzy temperaturą a stałą szybkości można przedstawić następującym równaniem empirycznym:

$$\lg k = a - \frac{b}{T} \quad (7.34)$$

Empiryczne współczynniki a i b są dla każdej reakcji stałe.

7.4.2. Efekt solny

Pomiary szybkości reakcji jonowych wykazały, że stałe szybkości zależą nie tylko od stężenia reagujących ze sobą jonów, ale również od stężeń jonów obecnych w roztworze, lecz nie biorących udziału w reakcji. Zjawisko to jest nazywane *pierwotnym efektem solnym*. Wielkość tego efektu dla reakcji: $aA + bB = cC$ możemy obliczyć z równania:

$$\lg k = \lg k_0 + z_A z_B \sqrt{\mu} + (b_A + b_B - b^*)\mu \quad (7.35)$$

gdzie: k_0 – stała szybkości reakcji, gdy nie ma soli obcych, z_A, z_B – ładunki reagujących cząsteczek A i B, b_A, b_B, b^* – współczynniki empiryczne dla cząsteczek A, B i kompleksu aktywnego, μ – siła jonowa roztworu ($\mu = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$).

Z równania (7.35) wynika, że w przypadku reakcji jonów o tym samym znaku obecność soli obcych przyspiesza reakcję. Jeżeli ładunki reagujących jonów są różnoimienne, to szybkość reakcji będzie malała wraz ze wzrostem mocy jonowej roztworu. Natomiast w przypadku reakcji jonu z cząsteczką lub reakcji cząsteczki z cząsteczką pierwotny efekt solny jest niewielki.

Wtórny efekt solnym nazywamy wpływ soli obcych na szybkość reakcji, wyrażający się w przesunięciu równowagi dysocjacji słabych i bardzo słabych kwasów. W wyniku tego stężenie jonów wodorowych zmienia się, a to pociąga za sobą zmianę szybkości reakcji. Np. szybkość inwersji cukru trzcinowego w rozcieńczonym kwasie octowym zwiększa się o ok. 40%, jeżeli roztwór jest jednocześnie 0,1 mol · dm⁻³ roztworem KCl.

Dodatek elektrolitu może w pewnych okolicznościach również zmniejszać szybkość reakcji. W przypadku katalizowanej zasadami hydrolizy nitrozotriacetaminy można zaobserwować oba efekty: jeżeli reakcję przeprowadza się w buforze piperydynowym, to dodatek obojętnego elektrolitu przyspiesza reakcję, zaś w buforze fosforanowym obserwuje się spowolnienie reakcji spowodowane dodatkiem obojętnego elektrolitu.

7.5. Kataliza

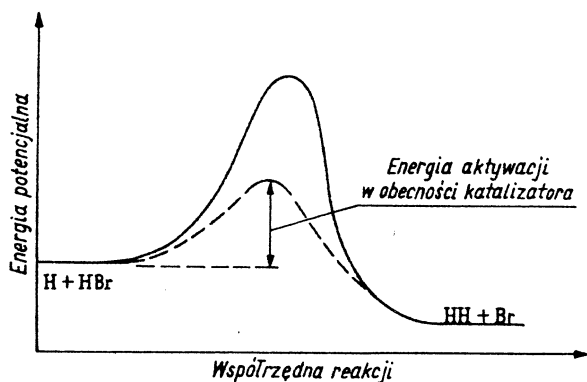
Szybkość reakcji wyrażonej schematycznie równaniem (7.2) może znacznie zwiększyć się w obecności katalizatora. *Katalizatorem* nazywamy substancję, która może zainicjować reakcję, zmieniać jej szybkość lub prowadzić w określonym kierunku, a która nie występuje w równaniu stechiometrycznym procesu chemicznego. Zjawisko przyspieszania reakcji chemicznych przez katalizatory nazywa się *katalizą*. Działanie katalizatora prawie we wszystkich przypadkach polega na tworzeniu nietrwałych produktów pośrednich, które łatwo reagują dalej, przy czym katalizator odtwarza się ponownie. Jeśli reakcja $A + B \rightarrow C + D$ wymaga bardzo dużej energii aktywacji, to jej szybkość w temperaturze pokojowej będzie praktycznie równa zeru. W obecności katalizatora K tworzą się nietrwałe połączenia substratów z katalizatorem, które następnie ulegają rozpadowi z utworzeniem produktów:



Reakcja przebiegająca przez etapy pośrednie (I) i (II) jest szybsza od reakcji bezpośredniej. Oba etapy prowadzą do tego samego produktu co reakcja bezpośrednia. Katalizator, pomimo że bierze udział w stadiach pośrednich procesu, nie występuje w równaniu wyrażającym całkowity bilans reakcji (III). Oznacza to, że tworzenie połączeń z katalizatorem, a następnie ich rozpad, w wyniku którego regeneruje się katalizator i powstają produkty końcowe, wymaga niższej energii niż reakcja bezpośrednia. Obie drogi reakcji, szybka w obecności katalizatora oraz powolna prowadzą nie tylko do tych samych produktów, ale również do tego samego stanu równowagi. Bieg reakcji z katalizatorem i bez katalizatora przedstawia rysunek 7.2.

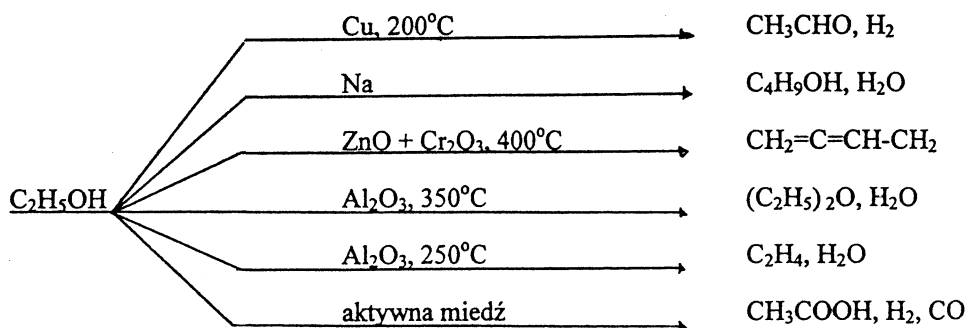
Nie zawsze obecność katalizatora przyspiesza reakcję. Jeżeli reagenty wiążą się z katalizatorem bardzo mocno, to bariera energetyczna reakcji katalitycznej może okazać się wyższa niż reakcji bezpośredniej. Zjawisko takie

nazywamy *katalizą ujemną*, a katalizator opóźniający reakcję (katalizator ujemny) *inhibitorem*. Katalizę ujemną mamy okazję obserwować przeprowadzając reakcje łańcuchowe (np. reakcje polimeryzacji). Dodatek inhibitorów, takich jak chinony, powoduje zawsze zahamowanie reakcji.



Rys. 7.2. Zmiany energii układu reakcyjnego w obecności i bez katalizatora

Cechą charakterystyczną katalizatorów jest ich selektywność. Wiele katalizatorów wykazuje działanie całkowicie specyficzne, wywierające wpływ na rodzaj produktów końcowych reakcji. W zależności od stosowanego katalizatora z danych substratów można uzyskać różne produkty. Zjawisko to nosi nazwę *katalizy selektywnej*. Oznacza to, że dobierając katalizatory o odpowiedniej selektywności możemy decydować o kierunku reakcji i rodzaju powstających produktów. Na rysunku 7.3 przedstawiono produkty powstające z alkoholu etylowego w zależności od warunków i stosowanego katalizatora.

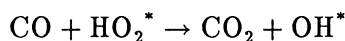
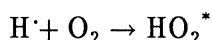
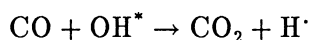
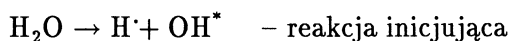


Rys. 7.3. Produkty powstające z alkoholu etylowego w zależności od stosowanego katalizatora

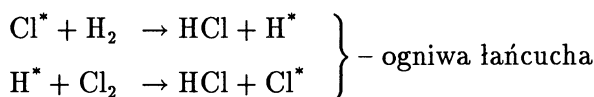
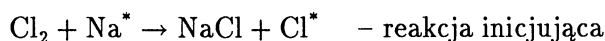
Pomimo że sposób działania katalizatora jest praktycznie zawsze taki sam, ze względów praktycznych wyróżnia się katalizę w układach jednorodnych (*katalizę homogeniczną*) i katalizę w układach niejednorodnych (*katalizę heterogeniczną*). W układach jednorodnych katalizator występuje w tej samej fazie (ciekłej lub gazowej) co reagenty. W układach niejednorodnych katalizator stanowi odrębną fazę (najczęściej stałą), zaś reagenty znajdują się w fazie gazowej lub ciekłej.

7.5.1. Reakcje katalizy homogenicznej

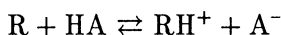
Przykładem katalitycznej reakcji homogenicznej w fazie gazowej jest reakcja utleniania tlenku węgla tlenem. Chemicznie czyste gazy reagują bardzo powoli. Obecność śladowych ilości pary wodnej wyraźnie przyspiesza zachodzące między nimi procesy. Mechanizm tej reakcji można wyjaśnić następująco. Para wodna w wyższych temperaturach w niewielkim stopniu rozpada się na wodór atomowy i rodnik OH^* . Cząstki te zapoczątkowują następujący przebieg reakcji:



Innym przykładem katalizy homogenicznej w fazie gazowej jest reakcja chloru z wodorem katalizowana śladami par sodu. Reakcja ta ma przebieg następujący:

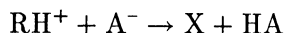


Najliczniejszą grupę homogenicznych reakcji katalitycznych w roztworach wodnych stanowią reakcje katalizowane przez kwasy lub zasady. Pierwszym etapem w procesie katalizy kwasem jest reakcja pomiędzy katalizatorem (kwasem HA) i zasadowym substratem R, prowadząca do powstania nietrwałego związku pośredniego RH^+ i sprzężonej z nim zasady A^- :

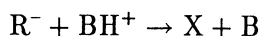
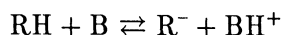


W drugim etapie reakcji zachodzi przemiana produktów pośrednich RH^+

połączona z odtworzeniem katalizującego kwasu :

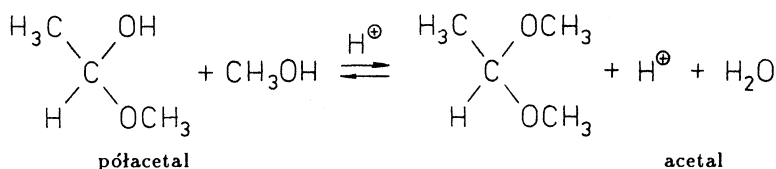


W podobny sposób przebiega reakcja katalizowana zasadami:

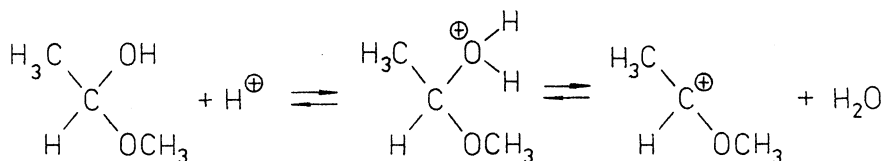


W pierwszym etapie tworzy się w wyniku przyłączenia przejściowy, nietrwały związek BH^+ , a w następnym powstaje produkt końcowy i regeneruje się katalizująca proces zasada.

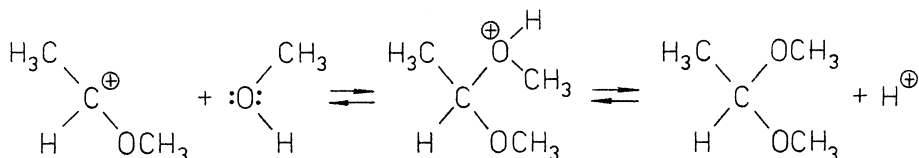
Przykładem reakcji katalizowanej kwasami może być reakcja tworzenia acetalu:



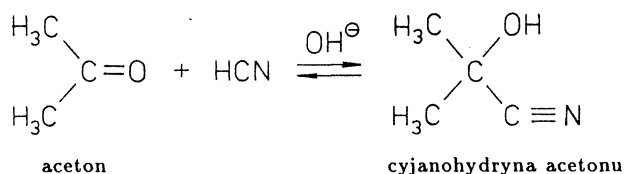
W pierwszym etapie proton przyłącza się do cząsteczki półacetalu, po czym odszczepia się cząsteczka wody i tworzy się metoksykarbokation:



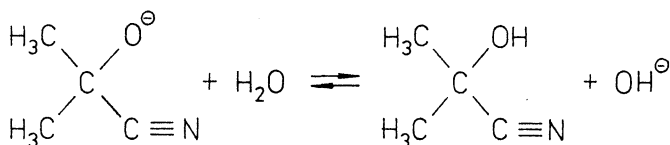
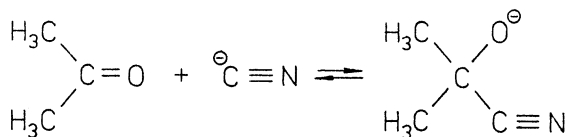
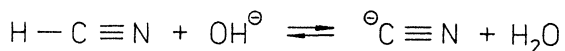
W drugim etapie reakcje karbokationu z cząsteczką alkoholu prowadzą do powstania odpowiedniego kationu oksoniowego, z którego po odszczepieniu protonu (odtworzenie katalizatora) powstaje acetal:



Przykładem ilustrującym katalizę zasadową jest reakcja powstawania cyjanohydryn, np. przyłączenie grupy CN^- do cząsteczki acetonu:



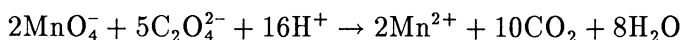
Procesy zachodzące podczas reakcji cyjanohydrynowej można zapisać następująco:



W ostatnim etapie reakcji następuje regeneracja katalizatora.

Stwierdzono, że szereg reakcji katalizowanych kwasami jest również wrażliwych na działanie zasad. Przykładem może być reakcja hydrolizy estrów katalizowana zarówno przez kwasy, jak i zasady.

Ciekawym zjawiskiem katalizy homogenicznej jest *autokataliza*. Mamy z nią do czynienia wtedy, gdy w toku reakcji powstaje produkt katalitycznie przyspieszający reakcję. Przebieg takich reakcji jest następujący. W początkowej fazie reakcji ich szybkość jest niewielka, w miarę zwiększania się stężenia katalizatora rośnie, osiąga określone maksimum i następnie ponownie maleje. Zjawisko to występuje podczas reakcji utleniania manganianem(VII) potasu jonów szczawianowych:



Początkowo reakcja przebiega bardzo powoli. Znacznemu przyspieszeniu ulega dopiero wtedy, gdy roztwór zawiera dostateczną ilość jonów Mn^{2+} działających w tym przypadku jako katalizator.

W praktyce do przeprowadzania reakcji katalitycznych bardzo często stosuje się mieszaninę katalizatorów. W skład mieszaniny katalizującej wchodzi substancje, które również osobno są katalizatorami danej reakcji, lecz w mieszaninie działają skuteczniej. W takich przypadkach mówimy o *katalizatorach mieszanych*. Katalizator podwyższający skuteczność działania drugiego katalizatora nazywamy *promotorem*. Np. reakcję utlenienia jonów jodkowych ditlenkiem wodoru: $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ katalizują jony Cu^{2+} lub Fe^{2+} . Mieszanina obu katalizatorów jest w tym przypadku skuteczniejsza niż stosowanie poszczególnych katalizatorów oddzielnie.

7.5.2. Kataliza heterogeniczna

W przypadku gdy w układzie reagującym katalizator stanowi odrębną fazę, mówimy wtedy o *katalizie heterogenicznej*. Jeśli stały katalizator styka się z fazą gazową (niekiedy również ciekłą), wówczas mamy do czynienia z *katalizą kontaktową*. W katalizie heterogenicznej powstawanie związku pośredniego ABK (schemat reakcji I i II, str. 211) polega na utworzeniu wiązań chemicznych pomiędzy cząsteczkami substratów a atomami powierzchniowymi katalizatora. Zjawisko zatrzymywania cząsteczek na granicy faz ciała stałego, zwane adsorpcją, może mieć charakter fizyczny (zatrzymywanie cząsteczek w wyniku oddziaływań van der Waalsa) bądź też chemiczny (wytworząc się wiązania chemiczne). Jedynie to ostatnie zjawisko jest znaczące z punktu widzenia katalizy. Adsorpcja w wyniku oddziaływań chemicznych (chemisorpcja) tak znacznie deformuje zaadsorbowaną cząsteczkę, że zmienia się jej reaktywność.

Na sumaryczny przebieg heterogenicznych procesów katalitycznych składa się szereg następujących kolejno po sobie etapów:

- 1) transport substratów do powierzchni katalizatora drogą dyfuzji;
- 2) chemisorpcja na powierzchni katalizatora (zaadsorbowane cząsteczki reagentów przechodzą w stan bardziej reaktywny);
- 3) właściwa reakcja chemiczna na powierzchni;
- 4) desorpcja powstałych produktów z powierzchni katalizatora;
- 5) transport produktów z powierzchni katalizatora drogą dyfuzji w głąb fazy otaczającej katalizator.

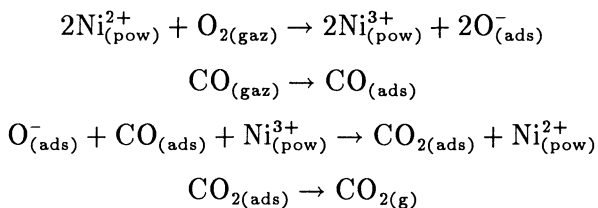
O wypadkowej szybkości reakcji katalitycznej decyduje proces najwolniejszy. Wpływ dyfuzji zewnętrznej (etapy 1 i 5) można wyeliminować, a przynajmniej zmniejszyć, ułatwiając dostęp mieszaniny reakcyjnej do katalizatora. Etapami mającymi największy wpływ na szybkość katalizy jest etap reakcji chemicznej oraz desorpcja powstałych produktów. Cząsteczki ulegające chemisorpcji na katalizatorze kontaktowym nie powinny być związane z powierzchnią zbyt słabo – nie ulegną wtedy dostatecznej deformacji i będą desorbowane bez zmian. Nie mogą również być sorbowane zbyt silnie, gdyż powstający wówczas kompleks ABK stanie się zbyt trwały i reakcja (III, str. 211) będzie zachodzić z trudnością.

Katalizatory kontaktowe powinny odznaczać się dużą powierzchnią aktywną oraz nie powinny tracić swej aktywności katalitycznej nawet po długim okresie pracy. Badania wykazują, że reakcje katalityczne nie zachodzą na całej powierzchni katalizatora kontaktowego, a jedynie w określonych miejscach, nazwanych centrami aktywnymi. Centrami aktywnymi są krawędzie i naroża kryształów, miejsca, w które wprowadzono domieszki oraz defekty

w sieci krystalicznej katalizatora. O istnieniu miejsc aktywnych świadczy zjawisko zatrutowania katalizatora. Polega ono na gwałtownym zaniku właściwości katalitycznych w obecności pewnych zanieczyszczeń, np. CO, H₂S. Ilości substancji wywołujących dezaktywację katalizatora są znacznie mniejsze niż ilości potrzebne do pokrycia całej powierzchni monowarstwą. Np. katalizatory platynowe ulegają dezaktywacji w obecności niewielkich ilości siarkowodoru lub związków arsenu.

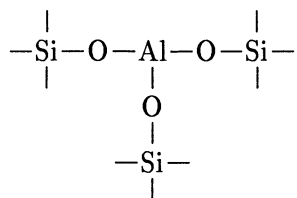
Aktywność katalizatorów słabnie nie tylko pod wpływem trucizn. Przyczyną tego zjawiska mogą być również jego przemiany zachodzące w trakcie reakcji katalitycznej. Np. długotrwała praca katalizatora w wysokiej temperaturze często prowadzi do rekrytalizacji, której towarzyszy zmniejszenie powierzchni. Zmniejszenie aktywności może być także związane ze zmianami chemicznymi katalizatora, np. katalizator V₂O₅ – MoO₃ stosowany w reakcji utlenienia benzenu do bezwodnika maleinowego traci stopniowo właściwości katalityczne w wyniku sublimacji MoO₃. Inną przyczyną dezaktywacji katalizatorów jest zanieczyszczenie nietożnymi produktami ubocznymi reakcji. W ten sposób zdeaktywowany katalizator daje się łatwo zregenerować poprzez oczyszczenie powierzchni. Np. katalizator glinokrzemianowy stosowany do krakingu węglowodorów pokrywa się warstewką produktów ubocznych, które jednak można łatwo usunąć poprzez wypalenie katalizatora w strumieniu powietrza.

Heterogeniczne reakcje katalityczne możemy podzielić na reakcje redoks i reakcje kwasowo-zasadowe. W przypadku reakcji redoks (np. katalityczne uwodornianie węglowodorów nienasyconych, różne typy reakcji odwodornienia, utleniania węglowodorów, reakcje rozkładu związków organicznych) zasadniczą rolę odgrywa zdolność katalizatora do oddawania lub pobierania elektronów związana z jego właściwościami metalicznymi i półprzewodnikowymi. Przykładem reakcji należącej do tej grupy jest utlenianie CO do CO₂ na tlenku niklu(II) jako katalizatorze. W tym przypadku centrami oddającymi elektrony są jony Ni²⁺, na których tlen adsorbuje się w postaci jonów O⁻:

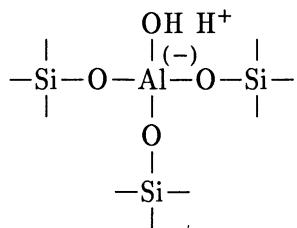


Również utlenianie amoniaku do NO, odwodornienie alkoholi, uwodornienie węglowodorów nienasyconych i aromatycznych oraz wiele innych reakcji zalicza się do grupy reakcji katalitycznych utlenienia i redukcji.

Do heterogenicznych reakcji katalitycznych typu kwasowo-zasadowego należą reakcje hydratacji, dehydratacji, izomeryzacji, reakcje alkilowania, krakowania i polimeryzacji oraz ich kombinacje. Skutecznymi katalizatorami są w tych przypadkach katalizatory posiadające na swej powierzchni centra aktywne o charakterze kwasów typu Brönsteda lub Lewisa. Atomy glinu wiązane są na powierzchni katalizatora w postaci grup $(\text{SiO})_3\text{Al}$ (liczba koordynacyjna 3) i mogą przyłączyć jeszcze jedną parę elektronową. Natomiast bardziej elektroujemne atomy krzemu powodują dodatkowe przesunięcie par elektronowych wiązań $\text{Al}-\text{O}$ w stronę krzemu. W ten sposób powstają centra aktywne typu Lewisa:

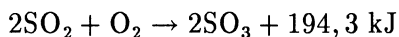


Deficyt elektronowy wokół atomu glinu sprzyja przyłączaniu cząsteczek wody, które są wiązane koordynacyjnie, a następnie rozszczepiane, przy czym wytwarza się wiązanie jonowe pomiędzy tlenem i protonem. Ugrupowania te mogą oddawać proton, stając się centrami zasadowymi typu Brönsteda:



Są one aktywne wyłącznie w niższych temperaturach. Wywierają silny wpływ na reakcje izomeryzacji, alkilowania i polimeryzacji. W czasie ogrzewania katalizatory glinokrzemianowe tracą wodę, co powoduje przekształcanie się centrów kwasowych typu Brönsteda w centra kwasowo-zasadowe typu Lewisa. Centra kwasowe typu Lewisa są więc szczególnie aktywne w wyższych temperaturach. W związku z tym katalizują reakcje przebiegające w warunkach drastycznych, np. reakcje krakingu.

Kataliza heterogeniczna ma duże znaczenie przemysłowe. Jest stosowana w wielu procesach technologii chemicznej. Np. otrzymywanie tritlenku siarki – podstawowego surowca do produkcji H_2SO_4 – jest oparte na katalitycznym utlenianiu SO_2 :



Reakcja ta w warunkach normalnych przebiega bardzo wolno. Obecność takich substancji jak gąbka platynowa, azbest, platynowany żel kwasu krzemowego lub pentatlenek wanadu przyspieszają znacznie utlenianie ditlenku siarki, a przez to umożliwiają stosowanie jej w procesie przemysłowego otrzymywania H_2SO_4 . Innym przykładem katalizy heterogenicznej jest uwodornienie alkenów w obecności subtelnie rozdrobnionych metali, takich jak platyna, pallad lub nikiel.

Do katalizy heterogenicznej zalicza się również reakcje katalizowane przez enzymy. Enzymy są białkowymi substancjami makrocząsteczkowymi o złożonej strukturze przestrzennej. W układach reakcyjnych występują w rozdrobnieniu koloidalnym. Dlatego ten typ reakcji nazywamy katalizą mikroheterogeniczną. Cechą charakterystyczną enzymów jest ich wysoka efektywność. Np. enzym ureaza, katalizujący hydrolizę mocznika, przyspiesza reakcję 10^{14} -krotnie w porównaniu z nieenzymatyczną reakcją hydrolizy. Taką sprawność wykazują jedynie nieliczne katalizatory nieorganiczne.

Niektóre enzymy charakteryzują się również wysoką specyficznością, np. enzym aspartaza katalizuje jedynie przemianę *trans*-fumaranu w L-asparaginian. Nie działa na maleinian (*cis* izomer fumaranu) oraz D-asparaginian. W przeciwieństwie do aspartazy, fosfataza alkaliczna katalizuje hydrolizę bardzo wielu estrów fosforanowych.

Pomimo intensywnych badań procesów zachodzących na granicy faz ciało stałe-gaz (ciecz) nie zawsze potrafimy wyjaśnić w sposób zadowalający mechanizm heterogenicznych reakcji katalitycznych. Zjawiska zachodzące na powierzchni kontaktów często mają przebieg bardzo złożony, wieloetapowy, a tworzące się produkty pośrednie również są adsorbowane i biorą udział w dalszej reakcji. Wszystko to sprawia, że rzeczywisty obraz reakcji katalitycznej jest bardzo skomplikowany. Dlatego też często mechanizm takich reakcji sprowadzany jest do wskazania punktu początkowego, jednego etapu pośredniego oraz produktów końcowych.

Pytania

1. Podaj definicję szybkości reakcji.
2. Co to jest cząsteczkowość i rzędowość reakcji?
3. Jaki jest wymiar stałej szybkości dla reakcji I, II i III-rzędu?
4. Omów założenia teorii zderzeń aktywnych i teorii stanu przejściowego.
5. Co oznaczają terminy: kataliza homogeniczna, kataliza heterogeniczna, inhibitory i promotory?
6. Co to są reakcje autokatalityczne?

7. Podczas reakcji hydrolizy 17% roztworu sacharozy w $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl w temp. 35°C otrzymano następujące wyniki:

Czas w min.	9,83	59,6	93,2	143	295	589
Niezhydrolizowana sacharoza w %	96,5	80,3	71,0	59,1	32,8	11,1

Oblicz stałą szybkości reakcji.

8. Oblicz szybkość reakcji wiedząc, że w ciągu 60 s stężenie substratu maleje z $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ do $0,3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.
9. Na podstawie rozdziału 7.2 wyprowadź wzór na równanie kinetyczne dla reakcji dwóch jednakowych cząsteczek $2A_{(g)} \rightarrow B_{(g)}$.
10. Na podstawie równania kinetycznego $v = k[A]^2[B]$ określ ogólny rząd reakcji oraz rząd reakcji względem poszczególnych substratów.

W rozdziale tym wykorzystano doniesienia zamieszczone w Materiałach III Wiosennej Szkoły Problemów Dydaktyki Chemii – 16-21 maja, Karpacz 1983, a w szczególności rozdz. 2: A. Bielański, *Kataliza heterogeniczna*, rozdz. 3: A. Barański, *Podstawowe pojęcia kinetyki chemicznej*.