

Спудзянка (Вол.) рідка земля, порхка; у слоту застрягне худоба по коліна.

Спурдзянка (Опр.) земля не урожайна, рідка, пісковата.

Стéпа (Сл. К.) горá або шкала́ штрімкá.

Струменістий (Сл.) schlank.

Стру́я (Вол.) де вода́ рве́ глубо́ка.

Су́харь (Тх.) сухий бук. Суши́ця (Тх.) суха́ ялиця або смере́ка.

Та́три (Довг. plur. tantum) шка́ли, верте́пи (шка́ла = скала).

Ті́ркавий (Вол.) elend, verkümmert. ті́ркаве теля́.

Товпу́га соли. де́сять товпу́г = де́сять топок.

Торконі́ти (Вол.) жовна́ торкові́т.

Тра́вище (Опр.) старá трава́ не ко́шена.

Тучний (Тх.) fett. тучний віл. товстий чоловік. масний борщ (Тх.).

Тягітна́ жена́ Л. schwangere Frau. Затяго́тіти. Л. зятяго́тіла з ним.

Упа́ль (Риб.) збіжа, що упало́; солóма вже зогні́ла.

Ха́мнік (Тх.) Gestrüpp, Gesträuch пр. вільши́к, лóзина.

Цві́т (Л.) menstruatio.

Ча́пїти (Тх.) чатувати. кіт ча́пїт на мїщи́.

Че́мсанік (Опр.) обче́мсана смере́ка з гу́ча.

Че́перга́тий (Т.) або розсоха́тий (Т.) че́пергате́ дерево.

Черво́ниця (Т.) Черво́нячка (Сл.) Черле́ниця (Вол.) Rot-Eisenoher.

Ше́рен (Дов.) або Че́реш (Дов. Сл.) dünner Eisgang. заше́решило́ на рі́ці. заче́решїла́ ся вода́.

Ше́реш (Стр.) тонка́ кора́ ле́дова. За́ше́решїти (Стр.) за́ше́решїла́ ся рі́ка.

Ше́решна́те́ дере́во (Сл.) розложи́те дере́во.

Що́мбур (Риб.) Gipfel.

Ясне́ц (Сл.) лід ясний. мно́го ясне́цю.

Похи́бки печатні.

Cervus capreolus L. (стор. 9.)	Сéрнул	треба читати: Серну́л (УР.)
Acer campestre L. (стор. 36.)	Біло́клеп	Біло́клень (УР.)
Cannabis sativa L. (стор. 40)		
Сі́менец (Лем.) = сі́мя у східній Галичині	Сі́мене́ц (Лем.) =	
	сі́мя у східній Галичині.	

Phragmites communis L. (стор. 51.) Ви́шай Ви́шай (Дов.)
стор. 64. місто: Гу́рка або ке́сетка (РМ.) — Гу́рка або ке́сетка (РМ. кі́стка) Steinkern.

стор. 78. місто Scolopax gallinula — Scolopax gallinula.

Про вплив синхронічної зміни концентрації на хід мономолекулярної реакції.

НАПИСАВ

Др. Юліян Гірняк.

(Реферовано на засіданню мат.-прир.-лік. секції дня 15. січня 1908).

Можна напевно сказати, що майже всі хемічні реакції, які відбуваються та грають важну фізіологічну роль у житті чи розвою організмів різняться від досліджуваних в хемічній динаміці основно тим, що в них вихідні концентрації субстанцій в переході на інші форми не є сталі, але змінюються разом з ходом самої реакції. Має ся розуміти, що то само відноситься і до неорганічних перемін в оточуючій нас природі, що грають якунебудь роль у розвою явищ.

Говорячи яснійше, треба догадувати ся, що незалежно від шкоро́сти чи шинявості перемін продукти їх зачинають переходити у відповідних реакційних комбінаціях на інші форми, ще їм самі встигнуть нагромадити ся до якогось означеного концентраційного позему, або навіть реагують в інших напрямках вже в хвили своєї ледви слідної мінімальної появи.

Якби взяти аналогію до якого чисто фізичного процесу, пр. до явища проводу тепла, то можна поставити питанє, як скоро буде переходити тепло з тіла А на тіло В в случаю, як тіло А буде після означеної функції безперестанно оґрівати в часі цілого процесу проводу.

Зі становиска наведеної аналогії можна відразу оцінити характер отсєї розвідки. Беручи річ з формального боку, розходить ся мені о вказанє, що деякі в рахунковім переведеню дуже легкі інтеграли обіймають цілий тип случаїв з области више загально начеркненої комплікації; дальше, що хоч як простий спосіб уставлявання ріжничкових рівнянь, який низше подаю, має подекуди характер більше систематичного вичерпування случаїв, та дає скорше нагляд, де рахунок має шанси переведеня, або в чім як раз лежать його трудности. Пр. вже тут зазначу факт, що лиш при мономолекулярних реакциях відносні рахунки дають ся замкнути в скінчену форму.

Але, думаю, вперед буде ліпше перевести деякі конкретні обчислення. Загальні замітки, які в сїм місці можнаби ще виповісти, вийдуть при дискусії самі з себе.

Розгляньмо найпростійше ріжничкове рівнянє в хемічній кінетиці. При мономолекулярній реакції дають йому дуже радо форму

$$-\frac{dC}{dt} = kC$$

в якій C означає однуку змінючу ся концентрацію в кождім моменті часу, що в нїм переміна відбуває ся. Його інтегралом є

$$-\log C_t = kt + \text{const.}$$

а при $t = 0$, $\text{const.} = -\log C_0$, отже

$$\log \frac{C_0}{C_t} = kt. \quad (a)$$

Воно в заложеню формулує, як скоро зникає вихідна субстанція, в результаті дає спосіб обчислюваня що но єще оставшої єї решти в кождім моменті.

Як відвернемо заложенє в тім змислі, що замість подавати скорість, з якою зникає концентрація, сформулуємо, як скоро прибувають продукти переміни, що їх цілковиту концентраційну вартість в моменті t означуємо через x , то замість C приходять оче-

видно $C_0 - x$, а замість $-\frac{dC}{dt}$ дістанемо

$$-\frac{d(C_0 - x)}{dt} = \frac{dx}{dt}.$$

І до висловленя проблему вводимо тоді

$$\frac{dx}{dt} = k(C_0 - x) \quad (b)$$

Його інтегралом є, з огляду, що тоді при $t=0$, також $x=0$

$$\log \frac{C_0}{C_0 - x} = kt \quad (b')$$

отже в виду $C_0 - x = C_t$, ідентично як в случаю (a)

$$\log \frac{C_0}{C_t} = kt.$$

Оба заложеня тай обі форми є очевидно рівновартні, тому першу або другу приміняють після вподоби.

В інтересі наглядности думки, яку низше хочу перевести, треба мені держати ся лиш послїдного розумованя, хоч формально зн. математично виходилоби на котренебудь.

Розважмо, який буде хід реакції в троха инших обставинах. Нехай вихідна концентрація зникаючої матерії не буде на початку з гори означена, яко стала що до своєї вартости. Подумаймо собі, що і вона зміняє свою вартість рівночасно з своєю власною переміною на иншу субстанцію. Мені здає ся, що в такім случаю можна деколи дуже конкретно відгадати хід реакції. Конечним до того услївом є знанє, як припливає згадана концентрація в часі независимо від своєї дальшої переміни, або, як хто хоче, колиб ми в самім початку спинили і зовсім виключили переміну. Возьмїм насамперед можливо найпростійшу зміну. Приймїм іменно, що пропорціонально до часу росте концентрація матерії чи то в газї, чи в розчинї¹⁾. Як єї дамо знак C , а час означимо t , то очевидно

$$C_t = mt$$

де m має сталу вартість. Нехай перейде вперед якийсь час без переміни. Цїлу вартість концентрації, що до тепер разом приплила, назвїм C_0 . Від того моменту пустїм реакцію в рух, пр. при помочи каталїзатора, не спиняючи дальшого припливу після того самого закону. Той момент означїм 0, числїм від него цілком звичайно час, та розважмо хід реакції.

¹⁾ Нехай лиш в регулярних, о скілько можливо найкоротших відступах часу впадають з гори до розчину однакові краплї розпущеної матерії, що в нїм переміняє ся, а реалїзація буде в приближеню готова.

Вийдїм з другої з наведених формул, отже стараймо ся виразити скорість, з якою прибуває нова матерія, що повстає з першої, яка припливає безперестанно.

Безглядну вартість новотвору назвїм x в моменті t . Щоб означити скорість, яка буде очевидно $\frac{dx}{dt}$, треба її положити після обов'язуючої аксиоми хемічної динаміки пропорціональною до активної маси вихідної матерії в кождім моменті. А активна його маса або моментальна концентрація в часі t буде очевидно $C_0 + mt$ при відчисленю цілої вартості новотвору від часу 0 до t . Але ся послїдна є власне x . Отже виходить незвичайно просто

$$\frac{dx}{dt} = k(C_0 + mt - x) \quad (A)$$

Само собою розуміє ся, що k є стале, та єго нумерична вартість лишає ся така сама, як в звичайнім случаю без ніякої того рода комплікації, про які тут говорить ся. В такім случаю наведене рівнянє можна легко інтегрувати. Треба лиш тямити, що воно відносить ся до рідких розчинів, та щоби його значіння не розтягати за далеко вище $1/10$ — нормальної концентрації. Маючи на увазі єї усліва, даймо єму форму

$$\frac{dx}{dt} + kx - k(C_0 + mt) = 0.$$

Є воно, як бачимо, звичайне, лїнїове, першого ряду. Єго інтегралом буде

$$x = e^{-\int_{t_0}^t k dt} \left[C - \int_{t_0}^t k(C_0 + mt) e^{\int_{t_0}^t k dt} dt \right]$$

а по вирахованю при $t_0 = 0$

$$x = e^{-kt} \left[C - \left(C_0 - \frac{mt}{k} \right) + e^{kt} \left(mt + C_0 - \frac{m}{k} \right) \right]$$

C дає ся легко визначити. При $t=0$, буде $x=0$, отже по вставленю і $C=0$. А тоді одержимо

$$x = C_0 \left[1 - e^{-kt} \right] + m \left[t - \frac{1}{k} (1 - e^{-kt}) \right] \quad (B).$$

Як буде $m=0$, отже вихідна концентрація не буде зміняти ся, то цілий другий член відпадає, а тодішнє

$$x = C_0 (1 - e^{-kt})$$

відповідь зовсім докладно звісній реляції, що виходить з розв'язаня після x

$$\ln \frac{C_0}{C_0 - x} = kt.$$

Розгляньмо ближше різнничкове рівнянє (A). Воно різннить ся від (b) [стор. 3.] лиш тим, що замість C_0 по правій стороні маємо в нїм $C_0 + mt$. (b) можна уважати за спеціальний случай (A), в яким $m=0$. Але рівнянє (b) можна тим самим способом дальше розширити, ставляючи $C_0 + m_1 t + m_2 t^2$ замість C_0 , або $C_0 + m_1 t + m_2 t^2 + m_3 t^3$ і т. д. поступаючи аж до безконечного ряду. Від способу, в який по собі слїдують сталі вартості m_1, m_2, m_3 і т. д. залежить очевидно спосіб припливу концентрації, що загально означуємо функцією одинокої змінної t пр. $\varphi(t)$. Вона є лим тим обмежена, що

а) в ній час мусить все приростати,

б) вона сама не може приймати негативних вартостей,

в) впрочім може без ніякого обмеження рости або малїти, і то навіть на перемїну, до зєра ¹⁾.

В так уложених різнничкових рівнянях x означає доволї зложену функцію. З інтегралу (B) видимо, що воно вже для $C_0 + mt$ є досить скомпліковане. Без переведеня інтегралу має ся розуміти, не мислимо відгадати єї форми. Який би там однак не був єї вигляд, як а рїгїгі скомбїнуємо єї з попередною функцією $\varphi(t)$ в той спосіб, що відчислимо єї вартість в часі t від $\varphi(t)$, в яким розуміємо безперестанку той самий момент спільно упливаючого часу, то $\varphi(t) - x$ все буде представляти оставшу єще моментально концентрацію матерії, що в нашій розчинї підпадає перемїні. На тій власне основі, покориштуючи ся аксиомою активності, аналогїчно до спаду потенціалів чи температур, можна все приймати $\varphi(t) - x$ пропорціональним до $\frac{dx}{dt}$.

Що річ справді так стоїть, менї здає ся, не треба аж експериментально доказувати. До того самого вислїду прийдемо іменно цілком иншою дорогою, через елементарне сумованє. Положїм для

¹⁾ Спосіб зреалїзованя пр. пропорціонального зросту я вище подав. Як хочемо, щоби функція малїла, то допускаймо так само чистий розчинник.

улекшена $C_0=1$, тай розгляньмо, що діє ся в кождім елементі часу від хвилі, як пускаємо в рух реакцію. Обчисляймо, кілько лишає ся непереміненої матерії, а кілько прибуває в кождім, безконечно маліючій інтервалі часу. Поділім собі еще вперед кожду одиницю часу на n рівних частий. В першій дуже маленькій (при великій n) інтервалі від 0 до $\frac{1}{n}$, вихідна концентрація є 1. Переміненої через реакцію матерії прибулобє в одиниці часу k , а в n -тій часті одиниці $\frac{k}{n}$. На інтервал слідуєчий від $\frac{1}{n}$ до $\frac{2}{n}$ лишиться з попередньої концентрації вже лиш $1 - \frac{k}{n}$, але через доплив прийде $\frac{m}{n}$, отже разом буде $1 - \frac{k}{n} + \frac{m}{n}$. В тімже інтервалі прийде тому знов через реакцію $\frac{k}{n} \left[1 - \frac{k}{n} + \frac{m}{n} \right]$.

В дальшім інтервалі від $\frac{2}{n}$ до $\frac{3}{n}$, обчислюючи активну концентрацію тим самим способом, одержимо $1 - \frac{k}{n} + \frac{m}{n} - \frac{k}{n} \left[1 - \frac{k}{n} + \frac{m}{n} \right] + \frac{m}{n}$; на часть перемінєну припадає при кінці тогож елементу часу $\frac{k}{n} \left\{ 1 - \frac{k}{n} + \frac{m}{n} - \frac{k}{n} \left[1 - \frac{k}{n} + \frac{m}{n} \right] + \frac{m}{n} \right\}$.

Перше вираженє дає ся дуже легко стягнути в $\left(1 - \frac{k}{n} \right)^2 + \frac{m}{n} \left[1 + \left(1 - \frac{k}{n} \right) \right]$, а друге очевидно так само в $\frac{k}{n} \left\{ \left(1 - \frac{k}{n} \right)^2 + \frac{m}{n} \left[1 + \left(1 - \frac{k}{n} \right) \right] \right\}$. На інтервал від $\frac{3}{n}$ до $\frac{4}{n}$ випадає аналогічно активна концентрація $\left(1 - \frac{k}{n} \right)^3 + \frac{m}{n} \left[1 + \left(1 - \frac{k}{n} \right) + \left(1 - \frac{k}{n} \right)^2 \right]$, а часть перемінєна $\frac{k}{n} \left\{ \left(1 - \frac{k}{n} \right)^3 + \frac{m}{n} \left[1 + \left(1 - \frac{k}{n} \right) + \left(1 - \frac{k}{n} \right)^2 \right] \right\}$.

Поступаючи так дальше одержимо в інтервалі від $\frac{n-1}{n}$ до $\frac{n}{n}$ $\left(1 - \frac{k}{n} \right)^n + \frac{m}{n} \left[1 + \left(1 - \frac{k}{n} \right) + \left(1 - \frac{k}{n} \right)^2 + \dots + \left(1 - \frac{k}{n} \right)^{n-1} \right]$, а на часть перемінєну прийде послідне вираженє множене через $\frac{k}{n}$.

Дотеперішня сумація відносить ся до одиниці часу. В найближшій інтервалі активну концентрацію обчислимо зі зрозумілого вираженя:

$$\left(1 - \frac{k}{n} \right)^n + \frac{m}{n} \left[1 + \left(1 - \frac{k}{n} \right) + \left(1 - \frac{k}{n} \right)^2 + \dots + \left(1 - \frac{k}{n} \right)^{n-1} \right] + \frac{m}{n} - \frac{k}{n} \left\{ \left(1 - \frac{k}{n} \right)^n + \frac{m}{n} \left[1 + \left(1 - \frac{k}{n} \right) + \left(1 - \frac{k}{n} \right)^2 + \dots + \left(1 - \frac{k}{n} \right)^{n-1} \right] + \frac{m}{n} \right\},$$

що дає ся стягнути дуже легко на:

$$\left(1 - \frac{k}{n} \right)^{n+1} + \frac{m}{n} \left[1 + \left(1 - \frac{k}{n} \right) + \left(1 - \frac{k}{n} \right)^2 + \dots + \left(1 - \frac{k}{n} \right)^n \right].$$

Як таку операцію повторемо знов n разів, то дістанемо по двох одиницях часу:

$$\left(1 - \frac{k}{n} \right)^{2n} + \frac{m}{n} \left[1 + \left(1 - \frac{k}{n} \right) + \left(1 - \frac{k}{n} \right)^2 + \dots + \left(1 - \frac{k}{n} \right)^{2n-1} \right]$$

по трох

$$\left(1 - \frac{k}{n} \right)^{3n} + \frac{m}{n} \left[1 + \left(1 - \frac{k}{n} \right) + \left(1 - \frac{k}{n} \right)^2 + \dots + \left(1 - \frac{k}{n} \right)^{3n-1} \right]$$

а по t одиницях, або по часі t

$$\left(1 - \frac{k}{n} \right)^{tn} + \frac{m}{n} \left[1 + \left(1 - \frac{k}{n} \right) + \left(1 - \frac{k}{n} \right)^2 + \dots + \left(1 - \frac{k}{n} \right)^{tn-1} \right].$$

Випишім тепер для лекшої евіденції вираховані скількоєсти прибуваючої через реакцію матерії, припадаючі з окрема на кождий елемент часу.

В часі		прибуває:
від	до	
0	$\frac{1}{n}$	$\frac{k}{n}$
$\frac{1}{n}$	$\frac{2}{n}$	$\frac{k}{n} \left(1 - \frac{k}{n} + \frac{m}{n} \right)$
$\frac{2}{n}$	$\frac{3}{n}$	$\frac{k}{n} \left[\left(1 - \frac{k}{n} \right)^2 + \frac{m}{n} \left(1 + \left(1 - \frac{k}{n} \right) \right) \right]$
$\frac{3}{n}$	$\frac{4}{n}$	$\frac{k}{n} \left[\left(1 - \frac{k}{n} \right)^3 + \frac{m}{n} \left(1 + \left(1 - \frac{k}{n} \right) + \left(1 - \frac{k}{n} \right)^2 \right) \right]$
$\frac{4}{n}$	$\frac{5}{n}$	$\frac{k}{n} \left[\left(1 - \frac{k}{n} \right)^4 + \frac{m}{n} \left(1 + \left(1 - \frac{k}{n} \right) + \left(1 - \frac{k}{n} \right)^2 + \left(1 - \frac{k}{n} \right)^3 \right) \right]$
...	...	...

$$\begin{aligned} & \frac{n-1}{n} \cdot \frac{n}{n} \frac{k}{n} \left[\left(1-\frac{k}{n}\right)^{n-1} + \frac{m}{n} \left(1+\left(1-\frac{k}{n}\right) + \left(1-\frac{k}{n}\right)^2 + \dots + \left(1-\frac{k}{n}\right)^{n-2} \right) \right] \\ & \dots \dots \dots \\ & \frac{2n-1}{n} \cdot \frac{2n}{n} \frac{k}{n} \left[\left(1-\frac{k}{n}\right)^{2n-1} + \frac{m}{n} \left(1+\left(1-\frac{k}{n}\right) + \left(1-\frac{k}{n}\right)^2 + \dots + \left(1-\frac{k}{n}\right)^{2n-2} \right) \right] \\ & \dots \dots \dots \\ & \frac{3n-1}{n} \cdot \frac{3n}{n} \frac{k}{n} \left[\left(1-\frac{k}{n}\right)^{3n-1} + \frac{m}{n} \left(1+\left(1-\frac{k}{n}\right) + \dots + \left(1-\frac{k}{n}\right)^{3n-2} \right) \right] \\ & \dots \dots \dots \\ & \frac{tn-1}{n} \cdot \frac{tn+1}{n} \frac{k}{n} \left[\left(1-\frac{k}{n}\right)^{tn} + \frac{m}{n} \left(1+\left(1-\frac{k}{n}\right) + \left(1-\frac{k}{n}\right)^2 + \dots + \left(1-\frac{k}{n}\right)^{tn-1} \right) \right]. \end{aligned}$$

Як n зростає в безконечність, а t до якоїнебудь скінченної вартості, тоді, як зсумуємо всі подані скількості разом, одержимо цілу вартість переміненої через реакцію матерії по часі t , що ми її висше означили значком x . Легко перевірити, що таке сумоване дає

$$\frac{k}{n} \left[1 + \left(1-\frac{k}{n}\right) + \left(1-\frac{k}{n}\right)^2 + \dots + \left(1-\frac{k}{n}\right)^{nt} \right] + \frac{k}{n} \frac{m}{n} \left[(nt-1) + (nt-2) \left(1-\frac{k}{n}\right) + (nt-3) \left(1-\frac{k}{n}\right)^2 + \dots + (nt-(nt-1)) \left(1-\frac{k}{n}\right)^{nt-1} \right]$$

що представмо у формі:

$$\begin{aligned} & \frac{k}{n} \left[1 + \left(1-\frac{k}{n}\right) + \left(1-\frac{k}{n}\right)^2 + \dots + \left(1-\frac{k}{n}\right)^{nt} \right] + \\ & + \frac{k}{n} \cdot \frac{m}{n} \cdot nt \left[1 + \left(1-\frac{k}{n}\right) + \left(1-\frac{k}{n}\right)^2 + \dots + \left(1-\frac{k}{n}\right)^{nt-1} \right] - \\ & - \frac{k}{n} \cdot \frac{m}{n} \left[1 + 2 \left(1-\frac{k}{n}\right) + 3 \left(1-\frac{k}{n}\right)^2 + \dots + (nt-1) \left(1-\frac{k}{n}\right)^{nt-1} \right] \end{aligned}$$

Перший вершок дає ся дуже легко зібрати на:

$$\frac{k}{n} \left[\frac{\left(1-\frac{k}{n}\right)^{nt} - 1}{1-\frac{k}{n}} \right] = 1 - \left(1-\frac{k}{n}\right)^{nt} = 1 - e^{-kt} \dots \dots \dots (a)$$

Другий зовсім аналогічно дає:

$$mt (1 - e^{-kt}) \dots \dots \dots (b).$$

Щоби знайти вартість третого, означім провізорично $\left(1-\frac{k}{n}\right)$

знаком z .

Тоді замість

$$-\frac{k}{n} \frac{m}{n} \left[1 + 2 \left(1-\frac{k}{n}\right) + 3 \left(1-\frac{k}{n}\right)^2 + \dots + (nt-1) \left(1-\frac{k}{n}\right)^{nt-1} \right]$$

дістанемо:

$$\begin{aligned} & -\frac{k}{n} \frac{m}{n} \left[1 + 2z + 3z^2 + \dots + (nt-1)z^{nt-1} \right] = \\ & = -\frac{k}{n} \frac{m}{n} \sum_{i=1}^{nt} \frac{d}{dz} (z + z^2 + \dots + z^{tn}) = -\frac{k}{n} \frac{m}{n} \frac{d}{dz} \sum_{i=1}^{nt} (z + z^2 + \dots + z^{tn}) = \\ & = -\frac{k}{n} \frac{m}{n} \frac{d}{dz} \left(z \frac{z^{nt}-1}{z-1} \right) = -\frac{k}{n} \frac{m}{n} \left[z \frac{d}{dz} \frac{z^{nt}-1}{z-1} + \frac{z^{nt}-1}{z-1} \right] = \\ & = -\frac{k}{n} \frac{m}{n} \left[\frac{nt z^{nt}}{z-1} - \frac{z^{nt}-1}{(z-1)^2} \right]_{n=\infty} = -\frac{k}{n} \frac{m}{n} \left[\frac{nt e^{-kt}}{-\frac{k}{n}} - \frac{e^{-kt}-1}{\left(\frac{k}{n}\right)^2} \right] = \\ & = mt e^{-kt} - \frac{m}{k} (1 - e^{-kt}) \dots \dots \dots (c) \end{aligned}$$

Додаючи (a)+(b)+(c) одержуєм:

$$x = 1 - e^{-kt} + mt - mt e^{-kt} + mt e^{-kt} - \frac{m}{k} (1 - e^{-kt}), \text{ або ідентично з інтегралом (B) (стор. 4.)}$$

$$x = [1 - e^{-kt}] + m \left[t - \frac{1}{k} (1 - e^{-kt}) \right]$$

як в ній за C_0 положимо 1.

Згідність результату повншої елементарної сумаци з виведеним інтегралом видає ся мені вистарчаючим доказом, що уложене ріжничкове рівнанє справді відповідає дійсности. В виду того уважаю за можливе і дальше розширюване ріжничк. рівняня способом передтим описаним, на основі того самого розумованя. Так отже приходимо до зовсім загального способу узгляднюваня рахунком того рода комплікацій, коли в звичайнім рівняню

$$\frac{dx}{dt} = k(C_0 - x)$$

замість сталого члена C_0 , покладемо функцію $\varphi(t)$, що виражає синхронічну зміну концентрації через зовнішні, незалежні від реакції обставини.

Возьмім пр., що вихідна концентрація змінюється з часом після рівняння

$$C = C_0 + mt^2.$$

Аналогічно, як в першому случаю дістанемо рівняння:

$$\frac{dx}{dt} = k(C_0 + mt^2 - x).$$

Його інтеграл

$$x = e^{-\int_0^t k dt} \left[C - \int_0^t -k(C_0 + mt^2)e^{\int_0^t k dt} dt \right]$$

дає ся легко перевести в

$$x = e^{-kt} \left[C - \left(C_0 + \frac{2m}{k^2} \right) + e^{kt} \left\{ mt^2 - \frac{2mt}{k} + \left(C_0 + \frac{2m}{k^2} \right) \right\} \right]$$

а що і ту з огляду на $t=0$, $x=0$, буде $C=0$, отже

$$x = C_0 [1 - e^{-kt}] + m \left[t^2 - \frac{2t}{k} + \frac{2}{k^2} (1 - e^{-kt}) \right].$$

Зовсім подібно дістанемо для $C = C_0 + mt^3$ інтеграл

$$x = e^{-\int_0^t k dt} \left[C - \int_0^t -k(C_0 + mt^3)e^{\int_0^t k dt} dt \right], \text{ або}$$

$$x = C_0 [1 - e^{-kt}] + m \left[t^3 - \frac{3t^2}{k} + \frac{6t}{k^2} - \frac{6}{k^3} (1 - e^{-kt}) \right],$$

а на основі загального рекурсивного інтегралу:

$$\int_0^t e^{kt} dt = \left[\frac{t^n}{k} - \frac{nt^{n-1}}{k^2} + \frac{n(n-1)t^{n-2}}{k^3} - \dots + (-1)^n \frac{n(n-1) \dots 2.1}{k^{n+1}} \right] e^{kt} + C$$

можна дуже легко перевести інтеграл загального рівняння

$$\frac{dx}{dt} = (C_0 + mt^n - x) \text{ до форми:}$$

$$x = e^{-kt} \left[C - \left(C_0 + (-1)^n \frac{n(n-1) \dots m}{k^n} \right) + \right.$$

$$+ e^{kt} \left\{ m \left(t^n - \frac{nt^{n-1}}{k} + \frac{n(n-1)t^{n-2}}{k^2} - \dots + (-1)^{n-1} \frac{n(n-1)(n-2) \dots 2.1.t}{k^{n-1}} \right) + \left(C_0 + (-1)^n \frac{n(n-1)m}{k^n} \right) \right\},$$

а що і ту при $t=0$, $x=0$, буде $C=0$, отже:

$$x = C_0 [1 - e^{-kt}] + m \left[t^n - \frac{nt^{n-1}}{k} + \frac{n(n-1)t^{n-2}}{k^2} - \dots + (-1)^n \frac{n(n-1) \dots 3.2.1}{k^n} (1 - e^{-kt}) \right].$$

Рахунок дає ся розширити та перевести аж до случаю, як вихідна концентрація буде разом з часом змінюватися після

$$C = C_0 + m_1 t + m_2 t^2 + m_3 t^3 + \dots + m_n t^n.$$

Як означимо для скорочення

$$C_0 - \frac{m_1}{k} + \frac{2m_2}{k^2} - \frac{6m_3}{k^3} + \dots + (-1)^n \frac{n! m_n}{k^n} \text{ знаком } C_{\text{omm}}, \text{ то інтеграл від-}$$

носного рівняння дістане вигляд:

$$x = e^{-kt} \left[C - C_{\text{omm}} + e^{kt} \left\{ m_1 t + m_2 \left(t^2 - \frac{2t}{k} \right) + m_3 \left(t^3 - \frac{3t^2}{k} + \frac{6t}{k^2} \right) + \dots \right. \right.$$

$$\left. \left. \dots + m_n \left[t^n - \frac{nt^{n-1}}{k} + \frac{n(n-1)t^{n-2}}{k^2} - \dots + (-1)^{n-1} \frac{n(n-1) \dots 2.1.t}{k^{n-1}} \right] + C_{\text{omm}} \right\} \right],$$

а по елімінованню C

$$x = C_0 [1 - e^{-kt}] + m_1 \left[t - \frac{1}{k} (1 - e^{-kt}) \right] + m_2 \left[t^2 - \frac{2t}{k} + \frac{2}{k^2} (1 - e^{-kt}) \right] + \dots$$

$$\dots + m_n \left[t^n - \frac{nt^{n-1}}{k} + \frac{n(n-1)t^{n-2}}{k^2} - \dots + (-1)^n \frac{n(n-1) \dots 3.2.1}{k^n} (1 - e^{-kt}) \right]$$

Постільна форма надавала би ся особливо до примінення в деяких загальних случаях.

Можна би собі подумати, що пр. технічними зглядами спонукані, регулюємо штучно приплив вихідної субстанції до реакції спеціальним апаратом. При нинішнім видосконаленню техніки конструція годинникових, автоматичних чи якихнебудь скомбінованих фізичних механізмів не представляє засадничих трудностей. Відповідне розширюване та звужуване отвору кінця трури, якою має допливати материял в часі реакції, далоб ся перевести, думаю, з цілою бажаною прецизією. Але в виду трудностей в означеню ефекту

випливаю, що виходять з природи гідродинамічної проблеми, таке впровадження хочби як досконалого апарату, малоб лиш значіне менше чи більше грубого приближення. Дійсне функціонує тогож апарату требаби уставляти та провірювати емпірично, при чім последнее вираховане функції вигідною методою найменших квадратів представляє ся по більшій часті в формі степеневого ряду.

У више упорядкованім інтегралі, що різниться від случаю, як концентрація не змінює ся, лиш додаванем що раз дальших членів, множених через $m_1, m_2, m_3, \dots$ і т. д. требаби їх поодинокю задержувати або відкидати відповідно до вигляду так одержаної, емпірично уставленої функції припливу.

Приглянувши ся ближше повисшим обчисленням можна завважати, що всі комплікації, о які ту розходить ся, ведуть остаточню до квадратури $\int \varphi(t) e^{kt} dt$. О скільки такий інтеграл уміємо при ріжнім вигляді $\varphi(t)$ визначити, о стілько очевидно хемічний проблем розв'язаний для мономолекулярних реакцій. Можна пр. таке питанє розв'язати. Матерія A перемінює ся на B зі шкоростю k_1 . Але B не є тривке в розчині. Воно рівночасно переходить на матерію C зі шкоростю k . Як вийдемо зі сталої концентрації A_0 матерії A , обчислити, як прибуває в часі B .

Уложенє ріжничкового рівняня представляє ся незвичайно легко. Замість C_0 в звичайнім рівняню, положимо $A_0(1 - e^{-k_1 t})$, так що його остаточна форма буде

$$\frac{dx}{dt} = k [A_0(1 - e^{-k_1 t}) - x].$$

Його інтеграл:

$$x = e^{-\int_0^t k dt} \left[C + \int_0^t k A_0 (1 - e^{-k_1 t}) e^{\int_0^t k dt} dt \right]$$

дає ся легко спровадити на:

$$x = A_0 \left[1 - e^{-kt} \left(1 - \frac{k}{k - k_1} \right) - \frac{k}{k - k_1} e^{-k_1 t} \right], \text{ при } k > k_1$$

$$\text{або } x = A_0 \left[1 - e^{-kt} \left(1 + \frac{k}{k_1 - k} \right) + \frac{k}{k_1 - k} e^{-k_1 t} \right], \text{ при } k < k_1.$$

Значіне двох последних рівнянь може бути велике в деяких случаях. Звісно іменно, що деякі мономолекулярні реакції перебі-

гають так, що в них дає ся завважати дотепно названий „хід сталої шкороости k “ зн. k змінює ся разом з перебігом самої реакції. Досить поглянути на оба последние вираженя, щоби зрозуміти, що вже в припадку такої хочби лиш одинокю переходової реакції нема бесіди про сталість якогось спільного k , що його мовчки таким робом супонує ся.

Навіть наколиби $k = k_1$ зн. як A переходить з такою шкоростю на B , як B на C , що очевидно дуже рідко може трафити ся, то реакція не буде регулярною в зміслі рівняня

$$\frac{dx}{dt} = k (C_0 - x)$$

(хочби з иншою нумеричною вартостию k), бо як замість него положимо

$$\frac{dx}{dt} = k [A_0(1 - e^{-k_1 t}) - x]$$

то його інтеграл

$$x = A_0 [1 - e^{-k_1 t} (1 + kt)]$$

виказує вже инший перебіг реакції.

Сам чисто емпірично поданий хід може на основі наведеного зорієнтувати легко що до всіх трох критерій $k \geq k_1$. Наколиби і то

не вистарчало, то можнаби ще допускати більше посередних переходів, які треба дальше комбінувати. Возьмім пр. рівночасний перехід з A на B , B на C , C на D , тоді треба уложити легко зрозуміле рівнянє:

$$\frac{dx}{dt} = k \left\{ A_0 [1 - e^{-k_1 t} \left(1 \pm \frac{k_1}{k_{1(2)} - k_{2(1)}} \right) \mp \frac{k_1}{k_{1(2)} - k_{2(1)}} e^{-k_2 t}] - x \right\}$$

якого інтеграція в виду легких квадратур не представляє найменших трудностей. Так само не представляє трудностей рахунок, як концентрація матерії A змінює ся синхронічно. Пр. загальне рівнянє:

$$\frac{dx}{dt} = k \left\{ A_0 [1 - e^{-k_1 t}] + m_1 \left[t - \frac{1}{k_1} (1 - e^{-k_1 t}) \right] + \right. \\ \left. + m_2 \left[t^2 - \frac{2t}{k_1} + \frac{1}{k_1^2} (1 - e^{-k_1 t}) \right] + \dots + m_n [t^n - \dots] - x \right\}$$

дає ся легко зінтегрувати, допускаючи тим самим дальші того рода комбінації.

Треба ще замітити, що нарочно вибраними вартостями m в функціях припливу можна інтегралам деякі форми з гори надати. Пр.

в функції:	для вартости m :	буде $x =$
$C_0 + mt$	$C_0 k$	$C_0 \frac{kt}{1!}$
$C_0 + mt^2$	$\frac{C_0 k^2}{2!}$	$C_0 \left[\frac{kt}{1!} - \frac{(kt)^2}{2!} \right]$
$C_0 + mt^3$	$\frac{C_0 k^3}{3!}$	$C_0 \left[\frac{kt}{1!} - \frac{(kt)^2}{2!} + \frac{(kt)^3}{3!} \right]$
.		
$C_0 + mt^n$	$\frac{(-1)^n C_0 k^n}{n!}$	$C_0 \left[\frac{kt}{1!} - \frac{(kt)^2}{2!} + \frac{(kt)^3}{3!} \dots \right.$
		$\left. \dots (-1)^{n+1} \frac{(kt)^n}{n!} \right]$

Послідня форма дає ся легко перепровадити для $n = \infty$ в $C_0[1 - e^{-kt}]$, що є ідентичне очевидно з інтегралом рівняння з одним сталим членом C_0 . Як поглянемо на вартість $m = \frac{(-1)^n C_0 k^n}{n!}$, в якій k є все істим дробом, а $n = \infty$, то очевидно $m = 0$; отже згідно із звичайним рівнянням нема тоді ніякої комплікації.

Наконець треба зазначити, що для більше, як одномолекулярних реакцій синхронічні зміни концентрацій сироваджують не даючи ся обійти математичні труднощі. Для загальних рівнянь типу Riccati, які при тім повстають, не встигла ще математика вислідити операцій, що велиби до їх інтегралів.

Про періодичні хемічні реакції.

НАПИСАВ

Др. Юліян Гірняк.

(Реферовано на засіданню мат.-прир.-лїк. секції дня 10. вересня 1908).

В отсій розвідці хочу звернути увагу на одну консеквенцію, що дає ся випровадити незвичайно легко з рівнянь хемічної кінетики. Приглядаючи ся величезному заінтересованю для питань сеї области фізикальної хемії, треба сконстатувати, що праці ідуть виключно в напрямі експериментальнім, та що досліди ведені дорогою математичної аналізи*) являють ся в літературі майже виїмково. Зіставляючи до того прямо чи посередно, а досить часто виражувані олінії про сумнівну вартість математичної аналізи в хемії, приходить ся мені не дивувати, що на деякі питання можуть розповсюднювати ся цілком хибні погляди, хоч простий і легкий рахунок може річ неоспоримо вияснити. Маю тут на думці факт, що на однім, недавно опублікованім місци, періодичність хемічного процесу уважає ся характеристичним знаменем каталізи. Як рахунком низше викажу, періодичність може виступати при процесах, в яких зовсім нема каталізи, значить, вона не стоїть в ніякій причинній звязи з каталізою, хоч і при сій послідній можна таке явище обсервувати.

*) R. Wegscheider — Chemische Kinetik homogener Systeme — Monatshefte für Chemie. B. XXI. 1900. стр. 693.