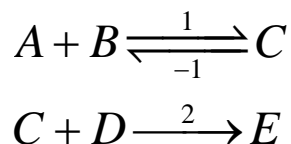


## Chemical flux, $\varphi$

A concept related to rate of reaction, particularly applicable to the progress in one direction only of component reaction steps in a complex system or to the progress in one direction of reactions in a system at dynamic equilibrium (in which there are no observable concentration changes with time). Chemical flux is a derivative with respect to time, and has the dimensions of amount of substance per unit volume transformed per unit time. The sum of all the chemical fluxes leading to destruction of B is designated the 'total chemical flux out of B' (symbol  $\sum \varphi_{-B}$ ); the corresponding formation of B by concurrent elementary reactions is the 'total chemical flux into B or A' (symbol  $\sum \varphi_B$ ).

For the mechanism:



the total chemical flux into C is caused by the single reaction (1):

$$\sum \varphi_C = \varphi_1$$

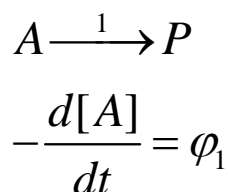
whereas the chemical flux out of C is a sum over all reactions that remove C:

$$\sum \varphi_{-C} = \varphi_{-1} + \varphi_2$$

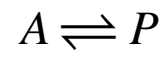
where  $\varphi_{-1}$  is the 'chemical flux out of C into B (and/or A)' and  $\varphi_2$  is the 'chemical flux out of C into E'. The rate of appearance of C is then given by:

$$\frac{d[C]}{dt} = \sum \varphi_C - \sum \varphi_{-C}$$

In this system  $\varphi_1$  (or  $\sum \varphi_{-A}$ ) can be regarded as the hypothetical rate of decrease in the concentration of A due to the single (unidirectional) reaction (1) proceeding in the assumed absence of all other reactions. For a non-reversible reaction:



If two substances A and P are in chemical equilibrium:



then:

$$\sum \varphi_A = \sum \varphi_{-A} = \sum \varphi_{-P} = \sum \varphi_P$$

and

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = 0$$

## Химический поток

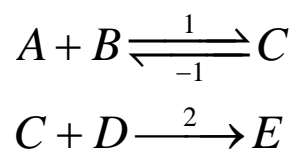
Понятие, относящееся к скорости реакции. Оно применяется для описания протекания отдельных стадий реакции в сложных системах только в одном направлении или для описания течения реакций, где установилось динамическое равновесие (т.е. не наблюдается изменения концентраций во времени). Химический поток – это производная по времени. Он имеет размерность количества вещества, прореагировавшего в единице объема в единицу времени. Сумма химических потоков, приводящих к исчезновению вещества В называется «полным химическим потоком из В» и обозначается

$$\sum \varphi_{-B}$$

Соответственно, образование В в результате нескольких одновременно протекающих элементарных реакций описывается «полным химическим потоком в В», символ

$$\sum \varphi_B$$

Для сложной реакции



полный химический поток в С определяется одной реакцией (1):

$$\sum \varphi_C = \varphi_1$$

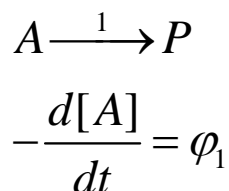
В тоже время химический поток из С есть сумма по всем реакциям, приводящим к исчезновению С:

$$\sum \varphi_{-C} = \varphi_{-1} + \varphi_2$$

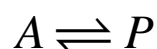
где  $\varphi_{-1}$  - «химический поток из С в В и/или А», а  $\varphi_2$  - «химический поток из С в Е». Скорость образования С дается соотношением

$$\frac{d[C]}{dt} = \sum \varphi_C - \sum \varphi_{-C}$$

В рассматриваемой системе  $\varphi_1$  можно считать гипотетической скоростью уменьшения концентрации А за счет единственной реакции (1), протекающей в отсутствие всех остальных реакций.  
Для необратимой реакции:



Если два вещества находятся в химическом равновесии, то



и

$$\sum \varphi_A = \sum \varphi_{-A} = \sum \varphi_{-P} = \sum \varphi_P$$

и

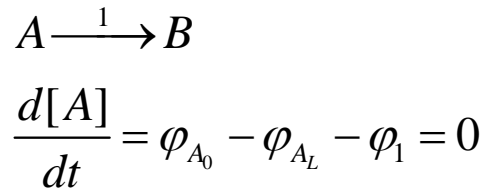
$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = 0$$

**Комментарий.** Химический поток имеет ту же размерность, что и скорость химической реакции, и как мы видим, в простых случаях химический поток и скорость элементарной химической реакции равны друг другу.

Если вещество участвует в нескольких реакциях, понятие скорость и поток перестают совпадать. Важнейшим, по-видимому, является последний пример. В условиях равновесия концентрации участников реакции не меняются, следовательно, любые измеряемые скорости должны быть равны нулю. Однако, потоки «в А», «в Р», «из А» и «из Р» нулю не равны. Понятие «химического потока» приобретает самостоятельное значение.

Однако, как можно измерить потоки «в А»,  $\varphi_A$  или «из А»,  $\varphi_{-A}$ ? В определении ИЮПАК понятия «порядок реакции» утверждается, что подобное можно сделать, например, наблюдая за изменением формы линии в спектре ЯМР. (См. «Порядок реакции»).

Рассмотрим стационарное состояние в открытой системе, например, в реакторах идеального смешения. Когда в этом реакторе происходит необратимая реакция первого порядка, получаем



Здесь  $\varphi_{A_0}, \varphi_{A_L}$  - потоки А в реактор и из реактора, соответственно. Все три потока в правой части последнего уравнения не равны нулю, а концентрация А в реакторе не зависит от времени. То, что в определении называется «динамическим равновесием» правильнее назвать стационарным состоянием.

Нельзя с уверенностью сказать, что «химический поток» - необходимое понятие. Кажется, что *скоростей* вполне достаточно для решения любых задач формальной кинетики.