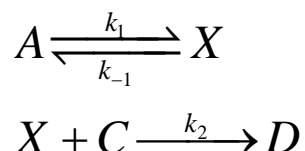


Steady state (stationary state)

1. In a kinetic analysis of a complex reaction involving unstable intermediates in low concentration, the rate of change of each such intermediate is set equal to zero, so that the rate equation can be expressed as a function of the concentrations of chemical species present in macroscopic amounts. For example, assume that X is an unstable intermediate in the reaction sequence:



Conservation of mass requires that:

$$[A] + [X] + [D] = [A]_0$$

which, since $[A]_0$ is constant, implies:

$$\frac{d[A]}{dt} + \frac{d[D]}{dt} = -\frac{d[X]}{dt}$$

Since $[X]$ is negligibly small, the rate of formation of D is essentially equal to the rate of disappearance of A , and the rate of change of $[X]$ can be set equal to zero. Applying the steady state approximation $\frac{d[X]}{dt} = 0$ allows the elimination of $[X]$ from the kinetic equations,

whereupon the rate of reaction is expressed:

$$\frac{d[D]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A][D]}{k_{-1} + k_2 [C]}$$

Note:

The steady-state approximation does not imply that $[X]$ is even approximately constant, only that its absolute rate of change is very much smaller than that of $[A]$ and $[D]$. Since according to the reaction scheme

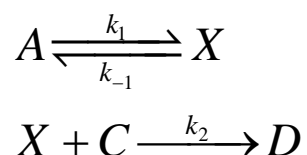
$\frac{d[D]}{dt} = k_2 [X][C]$, the assumption that $[X]$ is constant would lead, for

the case in which C is in large excess, to the absurd conclusion that formation of the product D will continue at a constant rate even after the reactant A has been consumed.

2. In a stirred flow reactor a steady state implies a regime so that all concentrations are independent of time.

Стационарное состояние.

1. При кинетическом анализе сложных реакций, включающих образование нестабильных промежуточных продуктов, присутствующих в системе в малых концентрациях, можно считать скорость изменения концентрации этих продуктов равной нулю. Тогда скорость реакции можно выразить через концентрации химических частиц (продуктов, реагентов) присутствующих в системе в макроскопических количествах. Предположим, например, что X – нестабильное промежуточное соединение в сложной реакции



Условие постоянства массы дает:

$$[A] + [X] + [D] = [A]_0$$

и, поскольку $[A]_0$ постоянна, получаем

$$\frac{d[A]}{dt} + \frac{d[D]}{dt} = -\frac{d[X]}{dt}$$

Если $[X]$ пренебрежимо мала, скорость образования D практически равна скорости исчезновения A , и скорость изменения концентрации $[X]$ можно считать равной нулю. Использование стационарного

приближения ($\frac{d[X]}{dt} = 0$) позволяет исключить $[X]$ из кинетических уравнений. Скорость реакции тогда можно выразить соотношением

$$\frac{d[D]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A][D]}{k_{-1} + k_2 [C]}$$

2) В реакторах идеального смешения *стационарное состояние* означает режим, при котором концентрации всех участников реакции не зависят от времени.

Примечание.

Стационарное приближение не предполагает, что $[X]$ является постоянной величиной даже приблизительно. Важно лишь то, что абсолютная скорость изменения $[X]$ значительно меньше соответствующих скоростей для $[A]$ и $[B]$. Согласно схеме реакции

$$\frac{d[D]}{dt} = k_2 [X][C]$$

поэтому предположение о постоянстве $[X]$ приведет нас в случае, когда C присутствует в избытке, к абсурдному заключению, что D будет образовываться с постоянной скоростью даже тогда, когда прореагирует весь A .

Комментарий. В пункте (1) речь идет о *квазистационарном приближении* для реакции, протекающей в закрытой системе, в пункте (2) – о стационарном состоянии в проточном реакторе.