

Применение законов сохранения для идентификации механизмов химических реакций

© Кольцов Николай Иванович

Кафедра физической химии и высокомолекулярных соединений. Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова. Московский пр., 15. г. Чебоксары, 428015. Чувашская республика. Россия. Тел.: (8352) 45-24-68. E-mail: koltsovni@mail.ru

Ключевые слова: законы сохранения, химическая кинетика, механизм реакции.

Аннотация

Законы сохранения для химических реакций представляют собой автономные не зависящие от времени комбинации нестационарных концентраций реагентов и параметров реакции. Их можно разделить на стехиометрические и кинетические законы сохранения. Стехиометрические законы сохранения зависят только от стехиометрии реакции, концентраций реагентов и начальных условий. Такие законы сохранения достаточно просто находятся и справедливы при любом виде кинетического закона стадий. В закрытых системах число независимых стехиометрических законов сохранения определяется числом различных атомов участвующих в реакции веществ и равно $N_s = n - R \geq 1$, где n – общее число реагентов; R – ранг матрицы стехиометрических коэффициентов. В открытых системах число законов сохранения может быть любым или они могут полностью отсутствовать. В данной статье рассмотрены законы сохранения для химических реакций, протекающих нестационарно в трубчатом реакторе с равномерной диффузией реагентов в продольном и радиальном направлениях. Показано, что законы сохранения для таких реакций зависят от стехиометрических коэффициентов элементарных стадий механизма, начальных и текущих концентраций реагентов. При этом различные детальные механизмы одной и той же реакции характеризуются различными независимыми законами сохранения, что позволяет использовать эти законы для идентификации механизмов химических реакций. Показано, что законы сохранения позволяют идентифицировать механизмы нелинейных реакций при любых кинетических законах и любом числе стадий. С помощью законов сохранения рассмотрен пример выбора наиболее вероятного механизма из нескольких альтернативных механизмов реакции.