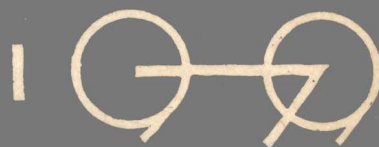


qi yefanying
hongguandongl i xue

气液反应宏观动力学



《西北大学学报》编辑部
西北大学化工系鼓泡反应四研究组



98113

气液反应宏观动力学

〈内容提要〉

气液反应繁多，仅工业上常见者不下几十种。它们被广泛地用于化学工业、制药工业、表面活性剂工业、发酵（特别是生化反应制合成蛋白）工业和环境保护等等部门。因此，有关它们的工程方面的问题引起广泛的注意。气液反应宏观动力学便是其中的重要方面。目前国内尚无这方面的系统详细的资料。本资料在一定程度上填补了这个空白。它初步反映了这方面的基本理论与实验方法的历史发展与现代状况，可供上述各工业部门的科技工作者和高等院校化学及化工专业的师生参考。

目 录

一、前 言.....	(1)
二、气液反应的化学动力学特征.....	姜信真 编译 (1)
三、扩散——反应方程.....	王继武 编译 (2)
四、静液吸收.....	姜信真 编译 (7)
五、动液吸收.....	姜信真 译 (35)
六、液相主体内反应.....	白光元 译 (76)
七、气液反应的效率因数.....	姜信真 编译 (94)
八、气液反应宏观动力学的实验研究方法	(105)
§ VIII.1 静液吸收的实验研究	苏邦莉 译 (105)
§ VIII.2 动液吸收的实验研究	苏邦莉 译 (124)
§ VIII.3 二氧化碳在 NaOH 水溶液和 Na_2CO_3 — NaHCO_3 溶液中的吸收	陈祖琳 译 (129)

¥ 5.00

一、前 言

气液反应（气体和液体之间的化学反应）在化学工业、制药工业、发酵工业以及环境保护等等领域，获得了广泛的应用。因此，气液反应的工程方面的问题引起了日益广泛的兴趣，其中有关气液反应的宏观动力学问题尤为突出，因为气液反应器的设计与强化的根本问题之一——气液反应器的生产强度——与气液反应的宏观动力学密切相关。

所谓宏观动力学是相对于化学动力学（此时也称微观动力学）而言的。气液相之间的化学反应，须先使反应气体传到液体之中才能进行。因此，气液反应必然是物理传质和化学反应的串联过程；传质和化学反应处于对立统一体中；在许多情况下，化学反应可以加快传质，或称传质限制着化学反应。在化学动力学研究中，往往人为地排除传质对化学反应的影响，以便考察化学反应本身的规律性；这在化学实验室里是可行的。但对大型的工业过程来说，欲排除这种影响，往往是不可能的或者是不合理的。因此，对于化学反应工程学来讲，就必须研究传质与化学反应这两者之间的矛盾与统一。这便是气液反应宏观动力学的要旨。

近十几年来，气液反应的宏观动力学的研究，取得了长足的进步；在1968—1975年间已有三本专著问世；其中P.V.Danckwerts的“气液反应”一书可视为权威之作。但国内，迄今尚无气液反应宏观动力学方面的全面的、系统的和详细的资料，远远不能满足当前科研、教学和工业生产的急需。为此，我们编译了此文集。

本文集初步反映了气液反应宏观动力学的历史发展与现代状况，可供广大科技工作者和高等院校师生参考。

限于我们水平低，不妥与错误之处难免，恳请指教。

二、气液反应的化学动力学特徵

姜信真 编译

一般化学动力学的研究，常在恒容和均一组成的封闭（间歇）体系中进行，化学反应速度（以一级反应为例）常用式（2·1·1）表示：

$$r_i = - \frac{dc_i}{dt} = k_1 c_i \quad (2.1.1)$$

但是，它只是对恒容反应器才是正确的。

在气液反应中，气体借扩散传向液体，其浓度 c_i 势将是时间和空间的函数，而且气液混合物中的各微元体积也并非封闭体系，因此， r_i 一般并不等于 $-\frac{dc_i}{dt}$ 。实际上，在稳态下，

$\frac{dc_i}{dt} = 0$ 。因此，气液反应与流动体系一样，其速度方程（仍以一级反应为例）常表示为

$$r_i = k_i c_i \quad (2.1.2)$$

它表示在特定的空间和时间上单位时间、单位体积内反应组分 i 反应掉的衡分子数，而不是表示浓度随时间的变化的函数关系，也称局部反应速度。

气液反应的另一特点是反应速度常数不仅是温度的函数，而且也是溶液组成的函数。因此，只在溶液的离子强度相近时，方可认为反应速度常数不变。离子强度 I

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i \gamma_i^2 \quad (2.1.3)$$

式中， I ——离子强度； c_i ——离子 i 的浓度； γ_i ——离子的基本电荷数。这样，在非浓溶液中，对某一溶液所得的动力学常数可以用于具有相同离子强度的另一溶液。

在非理想溶液中，动力学方程中的浓度用热力学活度代替可以保证速度常数与溶液组成无关的概念，原则上是错误的。实际上，用浓度比用活度往往更符合实际。

对大多数气液反应，可以用阿利谬斯方程表示动力学常数与温度的关系：

$$\frac{d \ln k}{d(1/T)} = - \frac{E_a}{R} \quad (2.1.4)$$

或

$$k_{(T_2)} \approx k_{(T_1)} \exp \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2.1.5)$$

式中， k ——化学动力学常数，下标指温度； T ——反应温度； E_a ——反应活化能； R ——气体常数。

气液反应，在相当多的情况下，可视为拟一级反应。

三、扩散—反应方程

王继武 编译

§ III.1 扩散方程

三维扩散模型，可依物质守恒定律，做微元体积 $dzdydx$ 的物料平衡而得

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_i}{\partial t} + \left(U_x \frac{\partial C_i}{\partial x} + U_y \frac{\partial C_i}{\partial y} + U_z \frac{\partial C_i}{\partial z} \right) \\ = D_i \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \right) \end{aligned} \quad (2.2.1)$$

式中， C_i ——组分 i 的浓度； t ——时间； x, y, z ——质量传递方向； U_x, U_y, U_z ——分别为 x, y, z 方向上介质的移动速度； D_i ——扩散系数。

但是，关于传质——反应的所有简化模型，都只考虑垂直于界面方向的单向传质，即一维扩散模型。

液相中溶质分子的扩散是由分子的无规则地（随机地）热运动所引起的。这种分子随机热运动的结果便是分子从高浓度区向低浓度区的净传质。这就是通常所说的浓度“推动力”引起传质。显然，扩散着的分子实际上并不承受浓度梯度方向上的任何力的作用。这种分子的随机重排，导致浓度差的降低。因此，扩散方程的本质是统计性质的；它只能用于大量扩散分子组成的分子群和运动距离及时间远远大于分子的自由路程和单步时间的场合，但是，扩散方程的这些局限性不影响其用于气液反应体系的研究。

在一维扩散模型中，在整个垂直于扩散方向（例如 x 方向）的平面上的浓度，假定是均一的，且只在 x 轴方向上进行传质。在垂直于 x 轴的平面上，通过单位面积的扩散物质净传递速度 F ，克分子·秒⁻¹·厘米⁻²，为

$$F = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2.2.2)$$

式中，

$\partial c / \partial x$ ——在给定的时间上沿 x 轴的浓度梯度；

D ——浓度为 c 的扩散溶质的扩散系数，也称扩散度，长度²/时间，如厘米²/秒；

c ——浓度，克分子/厘米³。

一般来讲，浓度随时间和空间而变化。下面我们将推导关联这种变化的偏微分方程。

取垂直于 x 轴的厚度为 dx 的微元液膜（见图 I·2·1）。在 x 处的浓度梯度是 $\partial c / \partial x$ （图 I·2·1 中的线 AB 所示），在 $x + dx$ 处的浓度梯度是 $(\partial c / \partial x + dx \cdot \partial^2 c / \partial x^2)$ （图 I·2·1

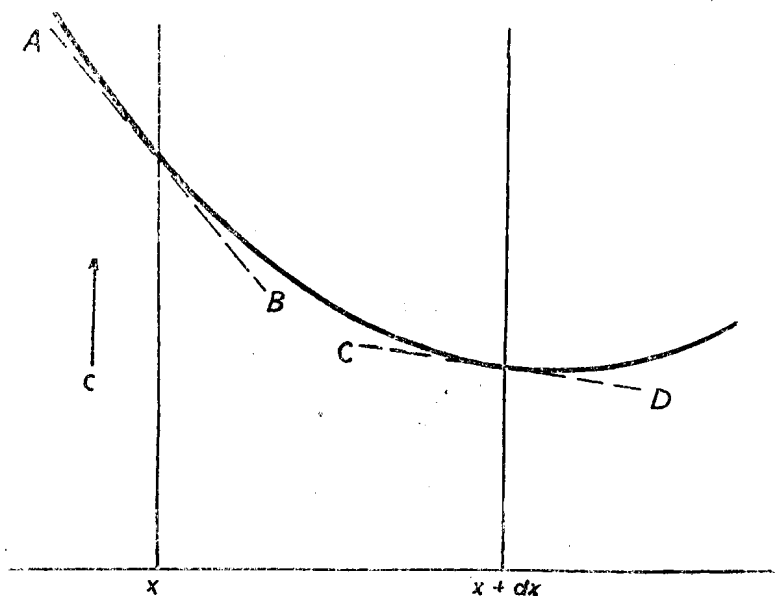


图 I·2·1 扩散物质浓度分布图

中线CD所示)。因此, 扩散物向此液膜扩散的速度是 $-D\partial c/\partial x$, 而从此液膜扩散出去的速度是 $-D(\partial c/\partial x + dx \cdot \partial^2 c/\partial x^2)$; 积累速度是液膜内浓度的增加速度乘以其体积, 即等于 $\partial x \cdot \partial c/\partial t$ 。由此,

$$(\text{扩散进来的}) - (\text{扩散出去的}) = (\text{积累})$$

或

$$-D \frac{\partial c}{\partial x} + D \left(\frac{\partial c}{\partial x} + dx \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) = dx \frac{\partial c}{\partial t}$$

因此得

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial c}{\partial t} \quad (2.2.3)$$

式(2.2.3)便是没有化学反应的情况下(即常称物理扩散)的基本扩散方程。

在推导式(2.2.3)时, 假定 D 不随空间、浓度或时间而变化。在某些情况下, 溶液的物理性质随浓度而明显变化, 因此 D 也随 c 而变化。在个别情况下, 甚至当浓度恒定时, D 也随时间而变化。本文除特殊说明外, 一般均假定 D 与 c 和 t 无关。

在推导式(2.2.3)时, 还假定液体是静止的, 即没有对流运动。

§ III.2 扩散——反应方程

当扩散过程伴随着化学反应时, 则微元液膜内的物料平衡为

$$(\text{扩散进的}) - (\text{扩散出的}) = (\text{积累}) + (\text{反应})$$

或

$$-D \frac{\partial c}{\partial x} + D \left(\frac{\partial c}{\partial x} + dx \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) = dx \frac{\partial c}{\partial t} + r dx \quad (2.2.4)$$

式中, r ——单位体积液体, 扩散物在 x 处的化学反应速度。

由此得扩散——反应方程

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial c}{\partial t} + r \quad (2.2.5)$$

如果扩散物为反应所消耗, 则 r 为正; 如果扩散物为反应所新生, 则 r 为负。式(2.2.3)是(2.2.5)在 $r = 0$ 时的特殊情况。在一般情况下, 局部反应速度 r 与 c 有关, 也与同时被传递的其它物质的浓度有关。因此, 在典型的扩散——反应过程中, 其一反应物的反应速度既是其自身的浓度的函数, 也是与其同时传递的其它物质的浓度的函数; 其中每一扩散物的浓度都服从类似于式(2.2.5)的扩散——反应方程, 即也是 x 和 t 的函数, 这类问题将在本文第四部分中进一步讨论。

由式(2.2.5)可见, 如果在 x 处 $r \rightarrow \infty$, 则 $\partial^2 c/\partial x^2$ 也将是无限大的, 也即浓度分布曲线在 x 点处是不连续的。这就是所谓“瞬时反应”的情况。

除被溶解的气体之外, 其它物质在界面上的浓度梯度应当等于零。如果其它物质在界面上发生蒸发, 则其界面上的浓度梯度将不等于零

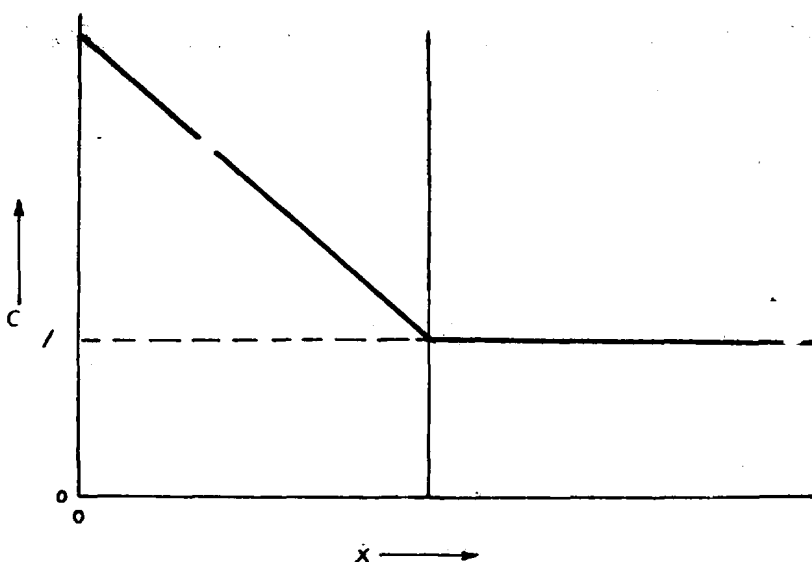


图 1.2.2 化学吸收时通过液膜的传质

§ III.3 边界条件

式 (2.2.3) 和 (2.2.5) 必须在符合扩散过程进行的条件的特定的边界条件下才能解算。下面仅讨论两个几何条件。

(a) 半无限深的液体

$x = \infty$ ，在 $x = 0$ 处为表面。

(i) 整个液相内，被溶气体 A 的初始浓度是均一而恒定，均等于 $\bar{A}$ 。在 $t = 0$ 时，在界面上 ($x = 0$)，A 的浓度为 A^* 。在液相主体内 (指距表面之距离足以保证其浓度不受扩散之影响的深处，即 $x = \infty$ 处)，A 的浓度保持为不变的 $\bar{A}$ 。

由式 (2.2.2) 可见，气体的吸收速度取决于表面上的浓度梯度，即

$$[R_A = -D_A \left(\frac{\partial a}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (2.2.6)$$

式中， D_A ——组分 A 的扩散系数； a ——组分 A 的浓度；

R_A ——组分 A 在单位表面上的吸收速度，克分子/厘米²·秒；它随时间而变化。

(ii) 反应物 B 在溶液中：每个反应物均具有均一的初始浓度 $\bar{B}$ ；在 $x = \infty$ 时，此 $\bar{B}$ 保持不变；反应物是非挥发性的，即不能从液相向气相扩散。

由式 (2.2.2) 可见，在 $x = 0$ 时， $\frac{\partial b}{\partial x} = 0$ ；如果反应物在接近界面时发生瞬时反应，

则在接近界面处 $\frac{\partial b}{\partial x} \neq 0$ ，但在界面上必须等于零。反应产物的边界条件与反应物的边界条件类同。(b——组分 B 的浓度)。

(b) 厚度为 δ 的液膜。 $x = 0$ 处为界面， $x = \delta$ 处为液膜与液相主体之边界。在这种情况下，溶质和反应物通过液膜进行稳态扩散，因此 $\frac{\partial a}{\partial t} \dots$ 等等溶质的积累项等于零。

在物理吸收时，对于溶质气体

$$D_A \frac{d^2 a}{dx^2} = 0 \quad (2.2.6)$$

$$D_A \frac{da}{dx} = \text{const} \quad (2.2.7)$$

在 $x = 0$ 和 $x = \delta$ 之间，A 的浓度梯度是常数，所以

$$\frac{da}{dx} = -(A^* - \overset{\circ}{A})/\delta \quad (2.2.8)$$

因为吸收的稳态速度是

$$\overline{R}_A = -D_A \left(\frac{da}{dx} \right)_{x=0} \quad (2.2.9)$$

所以

$$\overline{R}_A = D_A (A^* - \overset{\circ}{A})/\delta \quad (2.2.10)$$

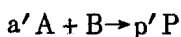
在化学反应以局部速度 r 消耗 A 时，

$$D_A \frac{d^2 a}{dx^2} = r \quad (2.2.11)$$

或一般式为

$$D \frac{d^2 c}{dx^2} = r \quad (2.2.12)$$

如果反应中生成扩散物，则 r 为负值，例如对于



型反应，可对于 A、B 和 P 分别写出（P——组分 P 的浓度）：

$$D_A \frac{d^2 a}{dx^2} = a' r$$

$$D_B \frac{d^2 b}{dx^2} = pr$$

$$D_P \frac{d^2 p}{dx^2} = -p' r$$

在厚度为 δ 的膜内扩散的边界条件，通常是

(i) 在 $x = \delta$ 处，各物质浓度是特定的；

(ii) 在 $x = 0$ 处，被吸收的气体的浓度是特定的；

(iii) 在 $x = 0$ 处，除溶质是挥发性的或在界面上发生瞬时反应的情况以外，各其它溶质的浓度梯度是零。

四、静液吸收

姜信真 编译

所谓静液吸收，就是气体在静止液体中的吸收。所谓静止液体，系指液体中没有任何能影响被溶气体的传质的运动的液体。因此，静液吸收完全靠分子的扩散进行。

研究静液吸收的意义在于：

- (a) 测定气体在溶液中的扩散系数；
- (b) 确定被溶气体在溶液中的反应速度常数；
- (c) 确定气体在与之发生化学反应的液体中的溶解度；
- (d) 获取直接用于吸收/反应设备设计的资料；
- (e) 搅动液体中的气体吸收模型的基础。

在静液吸收中，假定：液体具有与气体相接触的自由表面；该表面可视为平面；液层实际上可视为无限厚，即在所研究的时间内，扩散过程不引起液相主体浓度的任何明显改变。

§ IV.1 物理吸收

假定气体 A 向液体 B 中进行吸收。在 $t = 0$ 时，气体与液体开始接触。设在液相的表面平面上的气体浓度是均一的，并等于 A^* 。 A^* 是气体 A 在给定的分压下的溶解度，假定它是一常数。还假定被溶气体向液体中的扩散过程不引起液体的温度或其它物理性质的改变（这意味着气体的溶解度不很大，也即用分子分数表示的 A^* 值远远小于 1。例如，氮在常压下向水中的吸收便不能做此假设）。

在上述条件下，被溶气体 A 在液体中的浓度 a 随时间和空间的变化，可用下列扩散方程表示

$$D_A \frac{\partial^2 a}{\partial x^2} = \frac{\partial a}{\partial t} \quad (2.3.1)$$

而被溶气体通过任一平行于界面平面的单位面积平面的传质速度是

$$(R_A)_x = -D_A \frac{\partial a}{\partial x} \quad (2.3.2)$$

式中， x ——从界面计起的距离；在此式中 $x = 0$ ； D_A ——被溶气体 A 的扩散系数。

由此，在任一时间上的气体吸收速度是

$$R_A = -D_A \left(\frac{\partial a}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (2.3.3)$$

式中， $(\partial a / \partial x)_{x=0}$ 是界面上的浓度梯度，是时间的函数。

A 的初始浓度是均一的,且等于 $\dot{A}$ 。

在下列边界条件下

$$\left. \begin{array}{lll} x=0, & t>0, & a=A^* \\ x>0, & t=0, & a=\dot{A} \\ x=\infty, & t>0, & a=\dot{A} \end{array} \right\} \quad (2.3.4)$$

解式 (2.3.1) 得

$$a - \dot{A} = (A^* - \dot{A}) \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{D_A t}} \equiv (A^* - \dot{A}) \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_A t}} \right) \quad (2.3.5)$$

式 (2.3.5) 表示在初始浓度为 $\dot{A}$ 时 a 的分布状况。函数 $\operatorname{erf}[x/(2\sqrt{D_A t})] \equiv 1 - \operatorname{erfc}(x/(2\sqrt{D_A t}))$ 是 $x/(2\sqrt{D_A t})$ 的“差函数”, 即

$$\operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_A t}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/2\sqrt{D_A t}} e^{-y^2} dy \quad (2.3.6)$$

“差函数”值可在表中查到 (示于图 I.3.1)。

由式 (2.3.3) 和 (2.3.1) 可得

$$R_A = (A^* - \dot{A}) \sqrt{\frac{D_A}{\pi t}} \quad (2.3.7)$$

可见, 当气液开始接触的瞬间, 气体的吸收速度是无限快的, 然后, 随时间的延长而减速。在 t 时间内, 单位面积的表面所吸收的气体是

$$Q = \int_0^t R_A dt = 2 \sqrt{\frac{D_A t}{\pi}} (A^* - \dot{A}) \quad (2.3.8)$$

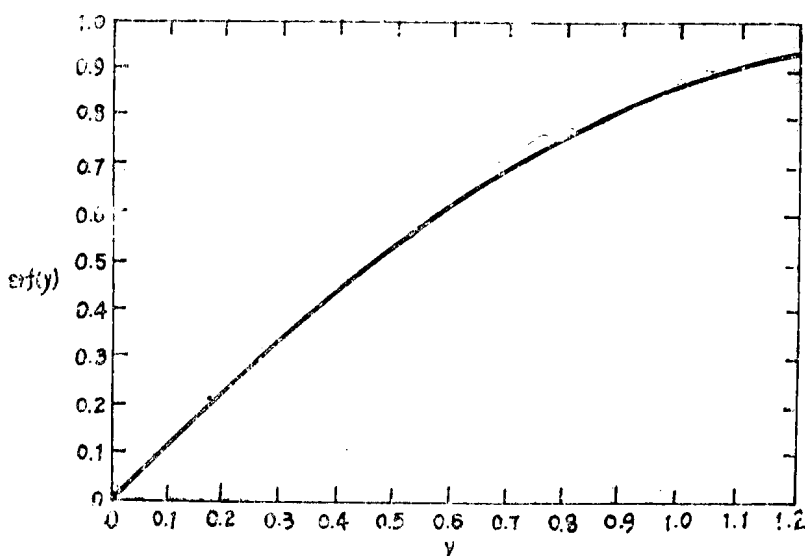


图 I.3.1 函数 $\operatorname{erf}(y)$

$$\operatorname{erf}(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-y^2} dy$$

图 I.3.2 表示用脱气水吸收扩散系数为 2×10^{-5} 厘米/秒(典型的扩散系数值)的气体时, 在不同时间上被溶气体的浓度变化。在 0.01 秒内, 被吸收的气体相当于饱和约为 5×10^{-4} 厘米厚的液层所需之气体量; 而在 1 小时内, 被吸收的气体量也不过只相当于饱和约 0.25 厘米厚的液层所需之量。

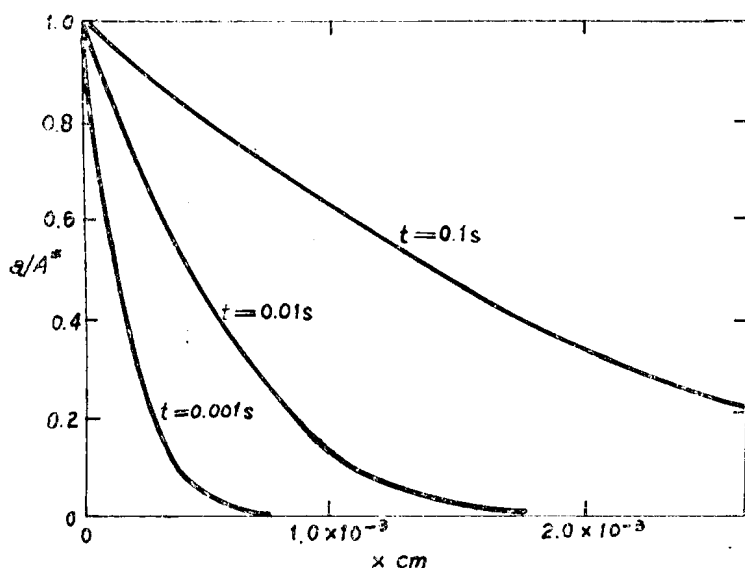


图 I.3.2 用水吸收气体时的浓度变化

式 (2.3.7) 便是各种测定扩散系数的方法的基础 (见本文第八部分中 § VIII·1 和 § VIII·3)。

§ IV·2 化学吸收

当被溶解气体与液体或液体中的某一溶质发生化学反应时, 则被溶气体 A 的浓度 a 与时间和空间的变化关系, 可用扩散——反应方程表示:

$$D_A \frac{\partial^2 a}{\partial x^2} = \frac{\partial a}{\partial t} + r(x, t) \quad (2.3.9)$$

式中, $r(x, t)$ 是在 t 时间上, 在距离界面 x 处, 溶质气体被化学反应所消耗的速度 (以单位为液体体积计); 此反应速度通常与气体和同其发生化学反应的其它溶质的浓度有关。

对一系列情况, 可以利用扩散——反应方程的分析解和数值解。一般情况下是假定温度和诸如溶解度、扩散系数、反应速度常数等物理化学参数是均一的和恒定的。

解扩散——反应方程可以定量地说明化学反应对传质的效应。这种效应常用化学反应对传质的增强因数 E 来表示。 E 是在给定的时间内, 向与之反应的液体中吸收的量 Q 与如果不发生任何化学反应时所应当吸收 (物理吸收) 的气体量之比。即

$$E = Q / 2(A^* - A^0) \sqrt{D_A t / \pi}$$

§ IV.3 不可逆反应

(1) 一级不可逆反应

$$r_A = k_1 a$$

式中 k_1 ——一级反应速度常数。

将式 (2.3.9) 在边界条件 (2.3.4) 下求解, 得

$$\begin{aligned} \frac{a}{A^*} = & \frac{1}{2} e^{-x \sqrt{k_1/D_A}} \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2\sqrt{D_A t}} - \sqrt{k_1 t} \right] \\ & + \frac{1}{2} e^{x \sqrt{k_1/D_A}} \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2\sqrt{D_A t}} + \sqrt{k_1 t} \right] \end{aligned} \quad (2.3.10)$$

$$R_A = A^* \sqrt{k_1 D_A} \left[\operatorname{erf} \sqrt{k_1 t} + \frac{e^{-k_1 t}}{\sqrt{\pi k_1 t}} \right] \quad (2.3.11)$$

$$Q = A^* \sqrt{\frac{D_A}{k_1}} \left[\left(k_1 t + \frac{1}{2} \right) \operatorname{erf} \sqrt{k_1 t} + \sqrt{\frac{k_1 t}{\pi}} e^{-k_1 t} \right] \quad (2.3.12)$$

图 II.3.3 表示被吸收的量与无因次时间的函数关系。当 $k_1 t$ 大时, 浓度的分布和吸收速度趋于极限值, 不再随时间而变化:

$$\frac{a}{A^*} = e^{-x \sqrt{k_1 D_A}} \quad (2.3.13)$$

$$R_A = A^* \sqrt{D_A k_1} \quad (2.3.14)$$

$$Q = A^* \sqrt{D_A k_1} \left(t + \frac{1}{2k_1} \right) \quad (2.3.15)$$

(当 $k_1 t > 2$ 时, 式 (2.3.15) 的误差小于 3%)。

当 $k_1 t$ 很大时,

$$Q = t A^* \sqrt{D_A k_1} \quad (2.3.16)$$

(当 $R_A t > 10$ 时, 误差在 5% 以内)。

当 $k_1 \ll 1$ 的短暂的气液接触时,

$$R_A \approx A^* \sqrt{\frac{D_A}{\pi t}} (1 + k_1 t) \quad (2.3.17)$$

$$Q = 2A^* \sqrt{\frac{D_A t}{\pi}} \left(1 + \frac{k_1 t}{3} \right) \quad (2.3.18)$$

(当 $k_1 t < 0.5$ 时, 误差小于 5%)。

上述方程式便是测定 k_1 和 $A^* \sqrt{D_A}$ 的方法的基础。(见本文第八部分中 § VIII.3 节)。

应当指出, 真正的一级反应实际上是很少见的。但是, 当气液反应对于被溶气体是一级反应时, 则在某些条件下液相反应物的浓度可以接近于恒定值, 因此被溶气体的反应速度将近似地与它的浓度成正比。此类反应称拟一级反应, 可以应用上述方程。

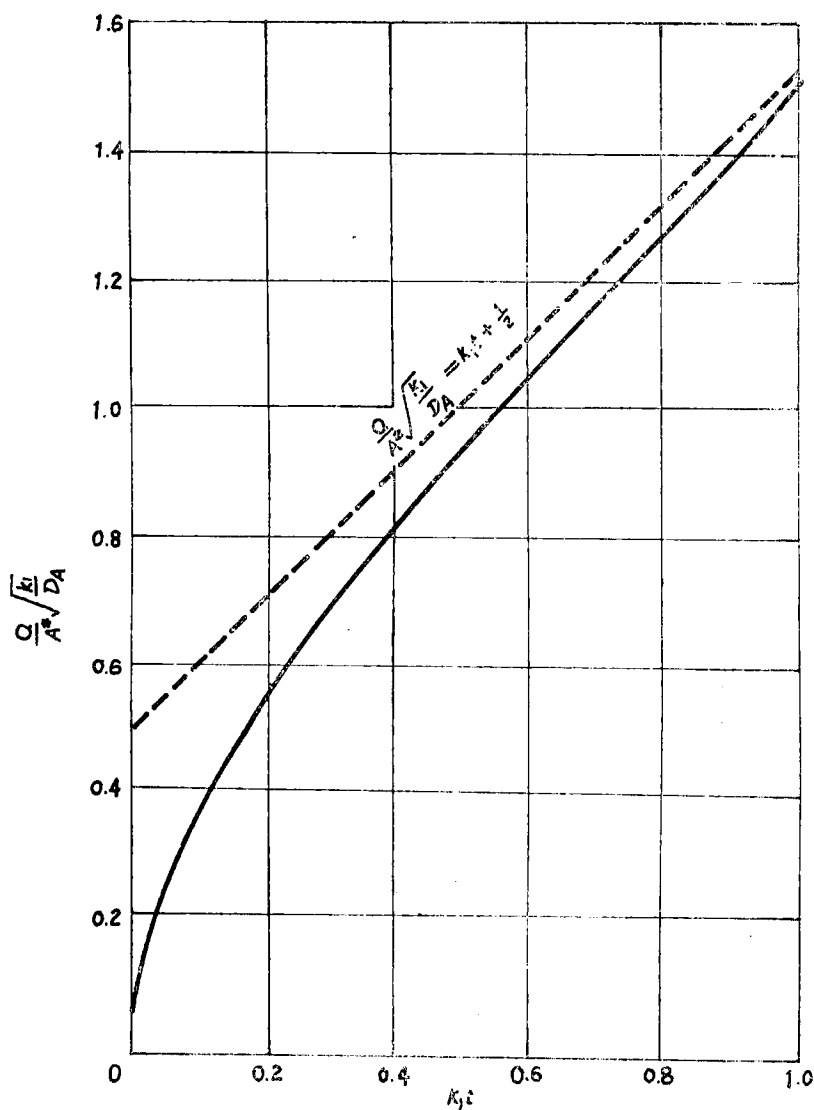


图 1.3.3 一级气液反应中 Q 与 t 的关系

如果不可逆一级反应的产物 P 的扩散系数与被溶气体的扩散系数相同, 则产物 P 在界面上的浓度 P^* 可用下式表示。

$$\frac{P^*}{p'A^*} + 1 = e^{-k_1 t/2} \left[(1+k_1 t) I_0 \left(\frac{k_1 t}{2} \right) + k_1 t I_1 \left(\frac{k_1 t}{2} \right) \right] = V_A \quad (2.3.19)$$

式中, p' —— 由一个被溶气体的分子反应而成的产物的分子数;

I_0 和 I_1 —— 分别为零级和一级 Bessel 函数。

$$k_1 t e^{-k_1 t/2} [I_0(k_1 t/2) + I_1(k_1 t/2)] = V_R$$

当 $k_1 t$ 大时, V_A 趋于 $2\sqrt{k_1 t/\pi}$ 。函数 V_R 和 V_A 示于图 1.3.4。

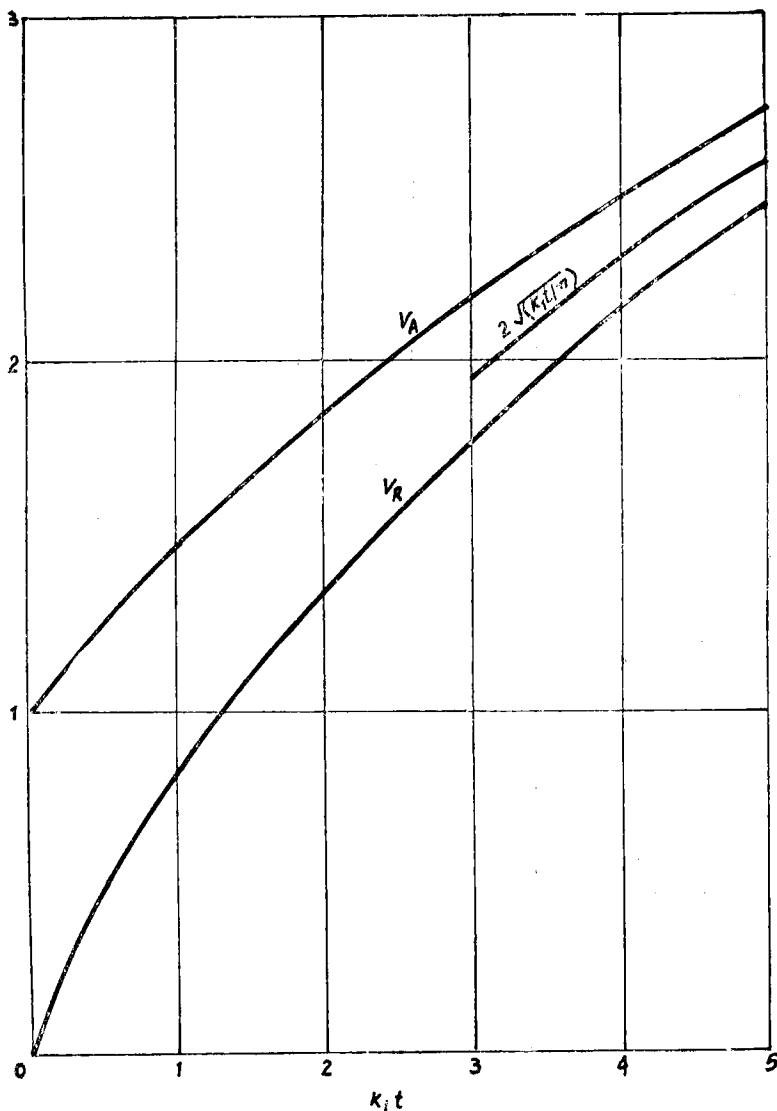


图 I.3.4 V_A, V_R 与 t 的关系图

例 IV.1 一级反应

CO_2 在 1 大气压下被含有催化剂的碱性缓冲溶液吸收。被溶 CO_2 发生一级反应。 CO_2 的扩散系数是 1.5×10^{-5} 厘米²/秒，其溶解度是 3×10^{-5} 克分子/厘米³ · 大气压。当气液接触时，在 0.01 秒内吸收 1.5×10^{-8} 克分子(CO_2)/厘米² (表面)。试计算反应速度常数。

解： $k_1 t = 0.01 k_1$ (k_1 的因次是秒⁻¹)

$$\frac{Q}{A^*} \sqrt{\frac{k_1}{D_A}} = \frac{1.5 \times 10^{-8}}{3 \times 10^{-5} \sqrt{1.5 \times 10^{-5}}} \sqrt{k_1} = 0.128 \sqrt{k_1}$$

用试差法由图 I .3.3 得 $k_1 \approx 35 \text{秒}^{-1}$, 即 $k_1 t = 0.35$, 而 $\frac{Q}{A^* \sqrt{D_A}} = 0.76$ 。此点靠近曲线。

(I) 瞬时反应

若被溶气体与溶液中的某反应物 B 发生瞬时反应, 则靠近界面附近存在一个平面 (反应面)。在此反应面内, 被溶气体和液相反应物两者的浓度均等于零。反应速度等于两个反应物向反应面的扩散速度。微观动力学已无关紧要。反应物 B 的初始浓度 B° 是恒定的, a' 克分子的 B 与一克分子的被溶气体 A 反应。反应气体 A、反应物 B 和反应产物 P 三者的浓度变化, 如图 I .3.5 所示。

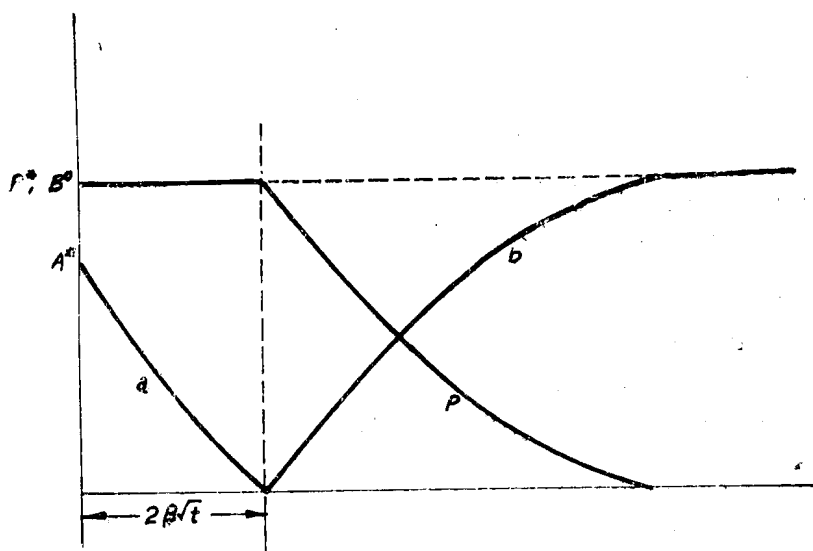


图 I .3.5 瞬时反应 ($A + a'B \rightarrow p'P$) 的浓度分布

在这种情况下的扩散——反应方程的解为式 (2.3.20) — (2.3.25) :

$$\frac{a}{A^*} = \frac{\text{erfc}(x/2\sqrt{D_A t}) - \text{erfc}(\beta/\sqrt{D_A})}{\text{erf}(\beta/\sqrt{D_A})} \quad 0, < x < 2\beta\sqrt{t} \quad (2.3.20)$$

$$\frac{a}{A^*} = 0, \quad x > 2\beta\sqrt{t} \quad (2.3.21)$$

$$\frac{b}{B^\circ} = \frac{\text{erf}(x/2\sqrt{D_B t}) - \text{erf}(\beta/\sqrt{D_B})}{\text{erf}(\beta/\sqrt{D_B})}, \quad x > 2\beta\sqrt{t} \quad (2.3.22)$$

$$\frac{b}{B^\circ} = 0 \quad 0 < x < 2\beta\sqrt{t} \quad (2.3.23)$$

$$R_A = \frac{A^*}{\text{erf}(\beta\sqrt{D_A})} \sqrt{\frac{D_A}{\pi t}} = \text{Ei} A^* \sqrt{\frac{D_A}{\pi t}} \quad (2.3.24)$$