

Mathematical Methods in Chemistry & Chemical Engineering

数学方法

化学与化工中的数学方法

潘亚明 朱鹤孙 编著

北 京 理 工 大 学 出 版 社

前 言

数学方法在化学与化工领域中的应用,正象在物理学、电子工程、机械工程、土木工程等众多领域中的应用一样愈来愈广泛和深入. 数学使得化学与化工学科变得更定量化和科学化,同时化学与化工学科中的问题也逐渐成为数学家感兴趣的问题,并促进着数学的发展.

数学应用的范围是极其广泛的,“它的范围相应地可以定义为我们全部知识中能够用数学语言表达出来的那些部分”(A Einstein 语). 对化学与化工学科而言,用数学语言描述化学与化工问题,有助于阐明科学概念和科学现象,有助于对现象和过程做更深入的研究.

编写本书的目的不是让化学与化工专业的研究者成为数学家,而是针对化学与化工中经常出现或典型的问题,讨论数学方法的选择、运用和技巧. 因此,对所涉及的数学理论不做深入的推导和证明.“纯粹数学家手中唯一的武器是清晰而严格的证明,只有当所谓定理能够经受住当时所有最严厉的批评时,纯粹数学家才会去用它”(E T Bell 语),但对于化学与化工专业的研究者,往往不着重于数学理论的严格证明,而把数学作为一种研究现象和过程的手段. 完全只依赖精通数学的人解决化学与化工问题是困难的,因为他们可能不很熟悉专业的内容及其内部规律. 所以,化学与化工专业的研究者必须能够独立地用数学语言描述问题,选择理想模型,运用合理简化实际问题的近似和假设方法.“从数学理论中提炼出恰当的科学结论和推断以实验验证,并尽量将结论化成最简单的形式,以最恰当的语言来表达,这是最重要的”(C C Lin 语).

本书是在北京理工大学化工与材料学院及材料科学研究中心研究生课程讲义《化学与化工中的数学方法》的基础上写成的,与高等数学的基本内容相衔接. 包括微分方程、无穷级数、积分变换、有限差分、矩阵、数据处理和试验设计等在化学与化工中的应用,目的是使读者首先了解和掌握这些数学方法如何描述和解决化学与化工问题,以及如何得到量化的结论以指导科学研究,而张量分析、图论、群论、最优化设计(包括非线性规划问题)、模糊数学、数值计算方法(包括 Monte Carlo 方法)等数学方法并未涉及. 作者认为在本书中所讨论的各种数学方法是最基本的,只有掌握了这些基本方法,才有可能进一步运用其它数学方法解决更为复杂的问题. 考虑到学习的由浅入深的阶段性,作者拟将其它一些在化学与化工中应用的数学方法另编成册,供已掌握本书内容的读者进一步学习和参考使用.

本书基本上每章着重讨论一种数学方法. 但是,由于实际化学与化工问题的复杂性,经常出现前后交叉同时使用几种数学方法的情形(实际中也是如此),因此本书注意综合能力的培养,刻意体现条理清晰,逻辑性好,参考性强,便于自学,以及紧密结合实际的化学与化工问题等风格. 书中的例子尽量不涉及过深的专业知识,大多选取具备化学与化工基础即可理解的问题,以使读者不致于陷于专业问题而影响数学方法的学习和理解,至于解决专业性很强的化学与化工问题,只能由读者去“触类旁通,举一反三”了.

成书过程中,得益于北京理工大学化工与材料学院、材料科学研究中心、应用数学系及研究生院的专家教授们的支持和帮助,谨致谢意. 书中参阅并借用了大量国内外文献和诸家著

作中的资料,作者表示诚挚的感谢.承蒙北京化工学院郑冲教授细心审阅并提出宝贵意见,作者深表谢意.最后,衷心感谢沙世清女士和那些勤奋的研究生,以及所有关心过我们的人们.

由于水平所限,敬请读者对书中的缺点和错误批评指正,以便再版时更正和补充.

潘亚明 朱鹤孙

1993年7月

目 录

第一章 化学与化工问题的数学描述	1
§ 1.1 引言	1
§ 1.2 N 级溶剂萃取问题	1
§ 1.3 Boltzmann 分布问题	3
§ 1.4 液体苯的间歇氯化问题	6
§ 1.5 钠-钾泵简化数学模型	7
§ 1.6 平衡色谱理论的基本关系式	10
§ 1.7 质量传递过程的数学描述	12
§ 1.8 化学反应的热力学势问题	16
§ 1.9 二元连续精馏问题	18
§ 1.10 真实气体 <i>virial</i> 状态方程问题	22
§ 1.11 数学描述的近似性问题	26
§ 1.12 一般问题	29
第二章 化学与化工中的常微分方程	31
§ 2.1 引言	31
§ 2.2 一阶微分方程	33
§ 2.3 二阶微分方程	44
§ 2.4 线性微分方程	50
§ 2.5 联立微分方程	62
§ 2.6 一些重要的常微分方程	66
§ 2.7 化学与化工中的应用	69
第三章 级数及其应用	90
§ 3.1 基本概念	90
§ 3.2 幂级数与 Taylor 展开	94
§ 3.3 Fourier 级数	102
§ 3.4 Frobenius 方法	104
§ 3.5 Bessel 方程	113
§ 3.6 一些重要的微分方程	125
§ 3.7 Euler-Maclaurin 加和公式及 Stirling 公式	127
第四章 积分变换	131
§ 4.1 Fourier 变换	132
§ 4.2 Fourier 变换的性质	134
§ 4.3 Fourier 变换在化学与化工中的应用	136
§ 4.4 Laplace 变换	138
§ 4.5 Laplace 变换的性质	139
§ 4.6 Laplace 逆变换	142

§ 4.7 Laplace 变换在化学与化工中的应用	145
第五章 化学与化工中的偏微分方程	158
§ 5.1 引言	158
§ 5.2 化学与化工中偏微分方程的形成	161
§ 5.3 定解条件	168
§ 5.4 一阶偏微分方程	171
§ 5.5 二阶偏微分方程	187
§ 5.6 化学与化工中的应用举例	207
第六章 化学与化工中的有限差分	222
§ 6.1 引言	222
§ 6.2 差分运算	226
§ 6.3 线性差分方程	232
§ 6.4 非线性差分方程	249
§ 6.5 微分-差分方程	255
§ 6.6 生成函数法	259
第七章 化学与化工中的矩阵	268
§ 7.1 矩阵的主要形式	268
§ 7.2 矩阵的初等运算和基本运算	271
§ 7.3 矩阵的秩与线性方程组	275
§ 7.4 线性(向量)空间	278
§ 7.5 特征值和特征向量	283
§ 7.6 化学与化工中的应用	288
第八章 数据处理及试验设计	313
§ 8.1 引言	313
§ 8.2 数据的表达与处理	314
§ 8.3 最小二乘法与线性回归	330
§ 8.4 可疑测量值的舍弃	337
§ 8.5 试验设计	346
参考文献	368
附录 I Laplace 变换表	371
附录 II 生成函数表	384
附录 III t 分布双侧分位数(t_α)表	387
附录 IV F 检验的临界值(F_α)表	388
附录 V 多因子试验常用正交表	393
内容索引	400

第一章 化学与化工问题的数学描述

§ 1.1 引言

应用数学方法处理化学与化工问题一般包括三个步骤：①用数学语言描述问题；②选择适当的数学运算获得结果；③对所得结果进行解释。

第一个步骤，即用数学语言对化学与化工问题进行描述，是最困难的。它没有普遍适用的一般方法，只能依靠对化学与化工问题本身的深刻理解，而不能仅依靠数学家的能力。正如 W R Marshall 和 R L Pigford 所说的：“若要解决这类问题，化学家当然要求助于数学家，希望数学家能把问题变成用已知方法可以解决的数学命题。然而这条路是行不通的。因为数学家要把问题变为简单的数学假说，却没有必要的化工基础知识，而化学家又没有必要的数学基础，因而无法帮助数学家对问题进行解析。”本章将通过化学与化工中常见的问题的数学描述，说明用数学语言表达这类问题的基本思想和方法。

§ 1.2 N 级溶剂萃取问题

研究从甲苯中连续萃取苯甲酸的问题。萃取剂为水，两种物料流入 A 槽进行强烈搅拌，然后将混合液送入 B 槽内澄清分层，分别取出上层的甲苯和下层的水，试求苯甲酸进入水中的萃取率。

在图 1.2.1 中，为使问题理想化，将混合槽和澄清槽并为一个单级，如图 1.2.2 所示。假定所有流量是稳定的；甲苯和水不互溶；进料液浓度 C 为常数；混合槽混合充分；流出的两相液流彼此平衡， $y = mx$ ， m 为分配系数。

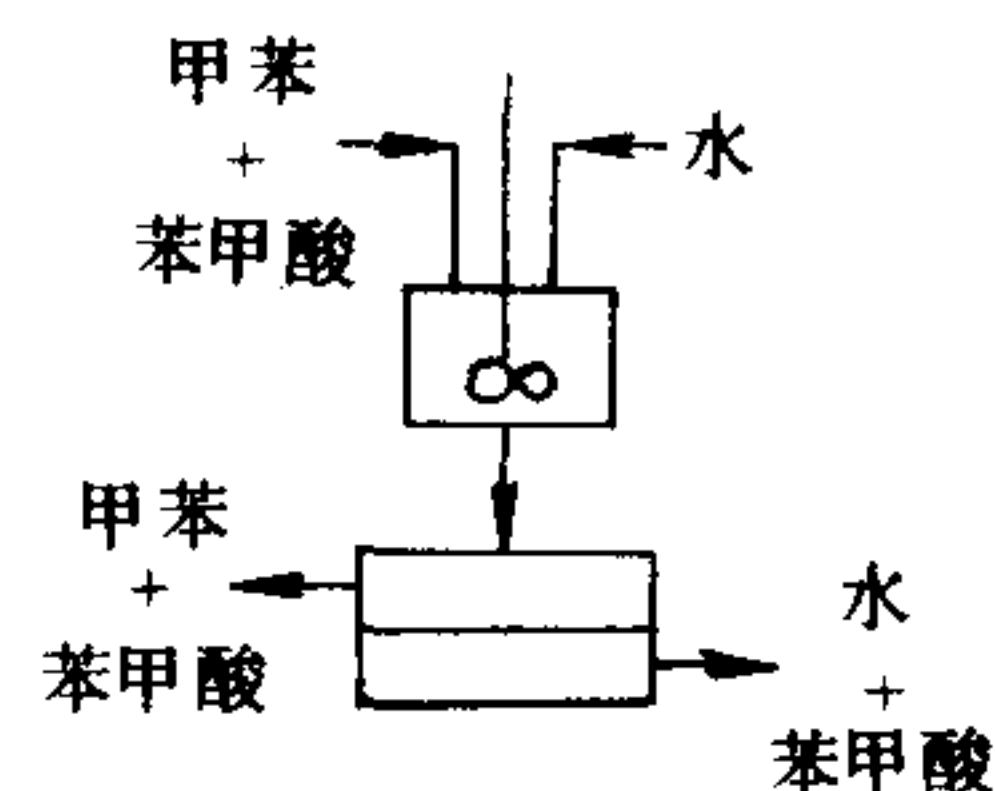


图 1.2.1 单级混合澄清槽

考虑苯甲酸的物料衡算：

苯甲酸输入量 $= RC [\text{kg/s}]$

苯甲酸输出量 $= Sy + Rx [\text{kg/s}]$

苯甲酸累积量 $= 0$

则根据：输入 - 输出 = 累积，可得

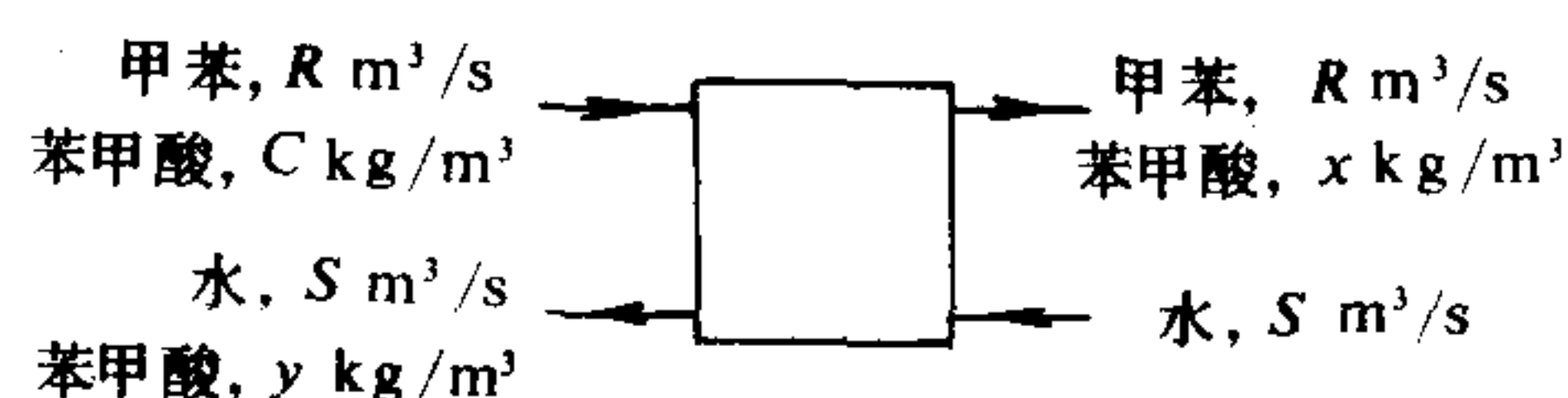


图 1.2.2 理想化的单级溶剂萃取

$$RC - Sy - Rx = 0 \quad (1.2 - 1)$$

由于 $y = mx$ (1.2 - 2)

故 $x = \frac{RC}{R + mS}, \quad y = \frac{mRC}{R + mS}$ (1.2 - 3)

所以苯甲酸进入水中的萃取率为

$$E = \frac{Sy}{RC} = \frac{mS}{R + mS} \quad (1.2-4)$$

令 $\alpha = R/mS \quad (1.2-5)$

则 $E = \frac{1}{1 + \alpha} \quad (1.2-6)$

若取 $S=12R, m=1/8, C=1.0$, 则 $x=0.4, y=0.05$; 萃取率 $E=60\%$.

从这个问题中, 自然地得到了描述对象特性的两个无因次数群, 即 α 和 E . 显然, 萃取率 E 只受无因次数群 α 值的控制.

若考虑两级溶剂萃取, 每一级仍然包括两个槽, 通过两级为逆流流动. 理想化流程如图 1.2.3 所示, 图中符号意义与前同, 两相浓度分别用下标表示.

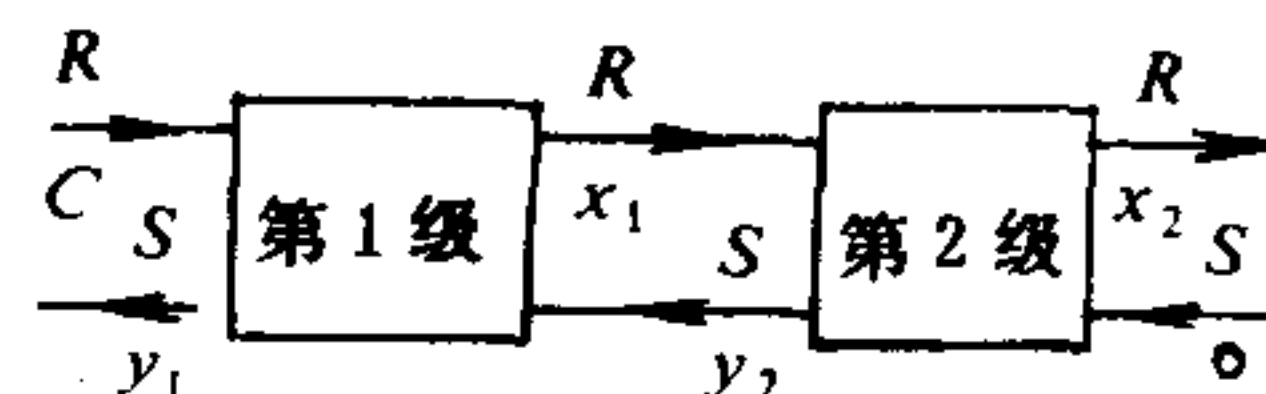


图 1.2.3 理想化的两级萃取

前面的(1.2-2)对每一级依然成立, 即

$$y_1 = mx_1, \quad y_2 = mx_2 \quad (1.2-7)$$

对每一级苯甲酸作物料衡算, 可得

$$RC + Sy_2 - Rx_1 - Sy_1 = 0, \quad Rx_1 - Rx_2 - Sy_2 = 0 \quad (1.2-8)$$

考虑式(1.2-7), 消去级间浓度 x_1 和 y_2 , 得

$$RC + mSx_2 - Ry_1/m - Sy_1 = 0, \quad Ry_1/m - Rx_2 - mSx_2 = 0$$

解之得
$$x_2 = \frac{R^2C}{R^2 + mRS + m^2S^2}, \quad y_1 = \frac{mRC(R + mS)}{R^2 + mRS + m^2S^2} \quad (1.2-9)$$

所以苯甲酸的萃取率为

$$E = \frac{Sy_1}{RC} = \frac{mS(R + mS)}{R^2 + mRS + m^2S^2} \quad (1.2-10)$$

利用式(1.2-5), 则

$$E = \frac{\alpha + 1}{\alpha^2 + \alpha + 1} = \frac{\alpha^2 - 1}{\alpha^3 - 1} \quad (1.2-11)$$

仍取前面的数值, 即 $S=12R, m=1/8, C=1.0$, 则

$$x_2 = 0.21, \quad y_1 = 0.066, \quad E = 79\%$$

由此可见, 在同样的条件下, 与单级萃取相比, 两级萃取可以得到更大的萃取率.

若要进一步提高萃取率, 考虑采用 N 级溶剂萃取过程, 如图 1.2.4 所示. 两相液流的流量仍用 R 和 S 表示. 苯甲酸在甲苯和水中的浓度分别用 x 和 y 表示, 其它符号与前相同.

对第 n 级苯甲酸作物料衡算, 可得

$$Rx_{n-1} + Sy_{n+1} - Rx_n - Sy_n = 0 \quad (1.2-12)$$

对任一级 n , 下式依然成立:

$$y_n = mx_n \quad (1.2-13)$$

式(1.2-13)代入式(1.2-12), 可得

$$Rx_{n-1} + mSx_{n+1} - (R + mS)x_n = 0$$

考虑式(1.2-5)的 α 值, 则

$$x_{n+1} - (\alpha + 1)x_n + \alpha x_{n-1} = 0 \quad (1.2-14)$$

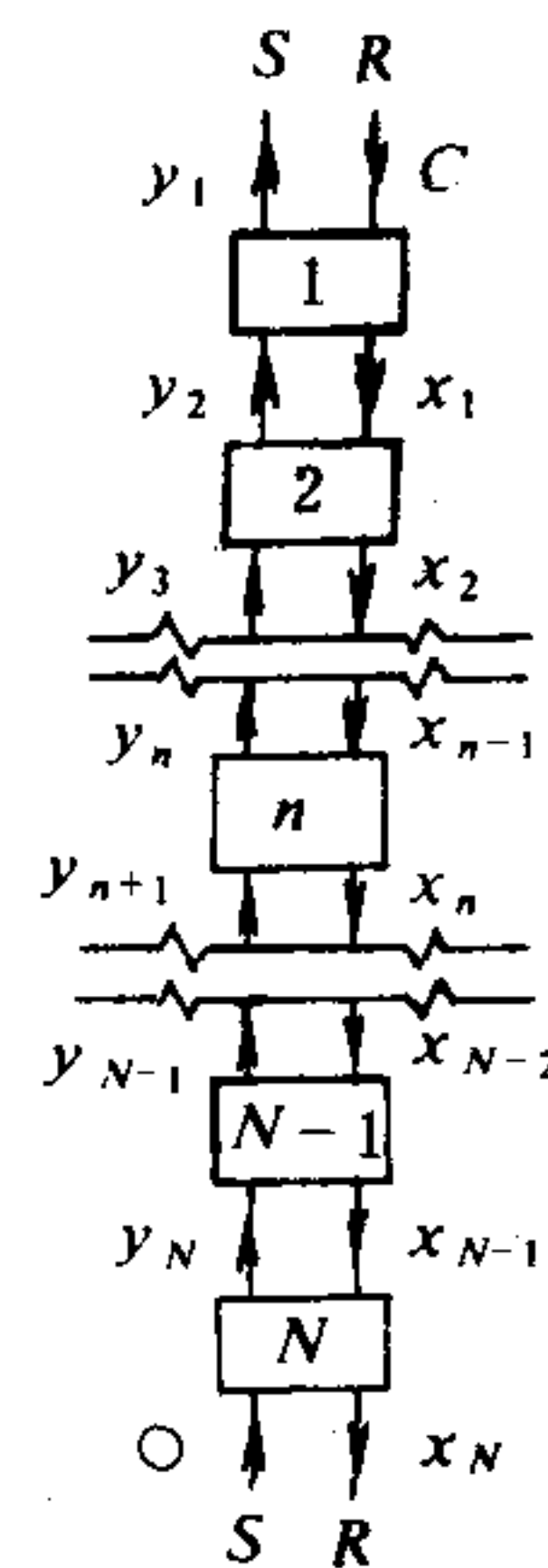


图 1.2.4 理想化的 N 级萃取

这是二阶线性差分方程。用位移算子可写为

$$[(E - 1)(E - \alpha)]x_{n-1} = 0 \quad (1.2 - 15)$$

即得差分方程通解为

$$x_{n-1} = A1^{n-1} + B\alpha^{n-1} \quad (1.2 - 16)$$

或写为

$$x_n = A + B\alpha^n \quad (1.2 - 17)$$

考虑到边界条件

$$n = 0 \text{ 时, } x_0 = C; \quad n = N + 1 \text{ 时, } x_{N+1} = 0 \quad (1.2 - 18)$$

则将(1.2-18)代入(1.2-17)可得

$$A = \frac{-\alpha^{N+1}}{1 - \alpha^{N+1}}C, \quad B = \frac{1}{1 - \alpha^{N+1}}C$$

所以式(1.2-14)的解为

$$x_n = \frac{-\alpha^{N+1}}{1 - \alpha^{N+1}}C + \frac{1}{1 - \alpha^{N+1}}C\alpha^n = \frac{\alpha^{N+1} - \alpha^n}{\alpha^{N+1} - 1}C \quad (1.2 - 19)$$

因此

$$y_n = \frac{\alpha^{N+1} - \alpha^n}{\alpha^{N+1} - 1}mC \quad (1.2 - 20)$$

故萃取率为

$$E = \frac{Sy_1}{RC} = \frac{mC}{RC} \frac{\alpha^{N+1} - \alpha}{\alpha^{N+1} - 1} = \frac{\alpha^N - 1}{\alpha^{N+1} - 1} \quad (1.2 - 21)$$

对于 $N=1$, 可由上式得到式(1.2-6); 对于 $N=2$, 可由上式得到式(1.2-11)。

对于上述萃取系统, 表 1.2.1 给出几个不同 N 值对应的 E 值。

表 1.2.1 N 级萃取率 ($S=12R, m=1/8$)

N	1	2	3	5	10	20	50
$E(\%)$	60.0	78.9	87.7	95.2	99.4	100.0	100.0

结果表明, 萃取率随萃取级数的增加而增加, 但当级数大于 10 时, 可能是不经济的, 而单级萃取率又很低, 所以存在一个萃取率高而费用低的最佳级数。这实际上就是化学与化工过程的最优化问题。

§ 1.3 Boltzmann 分布问题

物系的总微观状态数取决于热力学状态函数 E, V, N , 即当物系的总能量 E , 体积 V 及子数 N 确定后, 则组成物系的总微观数 Ω 就确定了。即

$$\Omega = \Omega(E, V, N)$$

对于 E, V, N 确定的物系而言, 总微观状态数是各个分布的微观状态数之总和, 即

$$\Omega = \Omega(E, V, N) = \sum_D W_D \quad (1.3 - 1)$$

在物系的各个分布中, 其微观状态数 W_D 是各不相同的。有的较大, 有的较小, 那么哪一个分布的微观状态数最大呢? 即哪一套能级分布数 $n_1, n_2, \dots, n_i, \dots$ 能使函数 $W(n_1, n_2, \dots, n_i, \dots)$ 成为极大? 且这一套能级分布数还要满足以下两个守恒条件:

$$\sum_i n_i = N, \quad \sum_i n_i \epsilon_i = E \quad (1.3-2)$$

其中 ϵ_i 为每个子的能级。

这是一个条件极值问题。用 Lagrange 待定乘数法解之。

因为 $\ln W$ 取极大值时, W 也取极大值。为讨论方便, 下面先求 $\ln W$ 的极大值。对于由 N 个子组成的独立定域子隔离物系, 子的能级为 $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_i, \dots$, 能级的统计权重为 $g_1, g_2, \dots, g_i, \dots$, 各能级上分布数为 $n_1, n_2, \dots, n_i, \dots$, 则物系中某个分布 D 所拥有的微观状态数 W_D 为

$$W_D = N! \prod_{(D)} \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \quad (1.3-3)$$

由上式, 我们讨论 W , 则

$$W = N! \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$$

$$\text{所以} \quad \ln W = \ln N! + \sum_i n_i \ln g_i - \sum_i \ln n_i! \quad (1.3-4)$$

Stirling 公式给出 $N!$ 与 N 之间的级数关系为

$$N! = \left(\frac{N}{e}\right)^N (2\pi N)^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{1}{12N} + \frac{1}{288N^2} + \dots\right) \quad (1.3-5)$$

当 N 是不太小的整数时, 上式可简化为

$$N! = \left(\frac{N}{e}\right)^N (2\pi N)^{\frac{1}{2}} \quad (1.3-6)$$

$$\text{或} \quad \ln N! = N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln N + \frac{1}{2} \ln 2\pi \quad (1.3-7)$$

当 N 是很大的整数, 即 $N \gg \ln N$ 时, 式(1.3-7)右边第三项开始可略去, 于是可得到 $\ln N!$ 的 Stirling 近似公式

$$\ln N! = N \ln N - N \quad (\text{当 } N \gg 1 \text{ 时}) \quad (1.3-8)$$

$$\text{或} \quad N! = \left(\frac{N}{e}\right)^N \quad (1.3-9)$$

式(1.3-8)用于式(1.3-4)中的 $\ln n_i!$, 可得

$$\ln W = \ln N! + \sum_i n_i \ln g_i - \sum_i n_i \ln n_i + \sum_i n_i \quad (1.3-10)$$

若 $\ln W$ 为独立变数 $n_1, n_2, \dots, n_i, \dots$ 的函数, 则当 $\ln W$ 取极值时, 各独立变数的微变 $\delta n_1, \delta n_2, \dots, \delta n_i, \dots$ 引起 $\ln W$ 的微变 $\delta \ln W = 0$, 即

$$\delta \ln W = \frac{\partial \ln W}{\partial n_1} \delta n_1 + \frac{\partial \ln W}{\partial n_2} \delta n_2 + \dots + \frac{\partial \ln W}{\partial n_i} \delta n_i + \dots = \sum_i \frac{\partial \ln W}{\partial n_i} \delta n_i = 0 \quad (1.3-11)$$

因为式中 δn_i 为独立的微变, 所以有

$$\frac{\partial \ln W}{\partial n_i} = 0 \quad (i = 1, 2, 3, \dots)$$

式(1.3-11)所求得的 n_i 将使 $\ln W$ 取极值。式(1.3-10)取偏微分, 得

$$\frac{\partial \ln W}{\partial n_i} = \frac{\partial}{\partial n_i} (n_i \ln g_i - n_i \ln n_i + n_i) = \ln g_i - \ln n_i - n_i \frac{\partial \ln n_i}{\partial n_i} + 1$$

$$= \lg g_i - \lg n_i - 1 + 1 = \lg g_i - \lg n_i$$

所以
$$\delta \ln W = \sum_i \frac{\partial \ln W}{\partial n_i} \delta n_i = \sum_i (\lg g_i - \lg n_i) \delta n_i = 0 \quad (1.3-12)$$

为求极值,不能由式(1.3-12)而断定所有各 δn_i 的系数均为零,因为各 n_i 并非相互独立,它们还满足两个守恒条件式(1.3-2). 由于物系的 N 和 E 是一定的,故 N 和 E 的微变为零,即

$$\delta N = \sum_i \delta n_i = 0 \quad (1.3-13)$$

$$\delta E = \sum_i \epsilon_i \delta n_i = 0 \quad (1.3-14)$$

于是可将条件极值问题化为无条件极值问题. 为消去非独立变数,引入两个待定乘数 α 和 β , α 乘式(1.3-13), β 乘式(1.3-14),然后将式(1.3-12), (1.3-13), (1.3-14)相加,得

$$\sum_i (\lg g_i - \lg n_i + \alpha + \beta \epsilon_i) \delta n_i = 0 \quad (1.3-15)$$

因为要满足式(1.3-13)和(1.3-14),所以 δn_i 并非相互独立. 设 δn_1 和 δn_2 为非独立微变,可以选择 α 和 β 使得

$$\lg g_1 - \lg n_1 + \alpha + \beta \epsilon_1 = 0 \quad (1.3-16)$$

$$\lg g_2 - \lg n_2 + \alpha + \beta \epsilon_2 = 0 \quad (1.3-17)$$

所以,式(1.3-15)变为

$$(\lg g_3 - \lg n_3 + \alpha + \beta \epsilon_3) + (\lg g_4 - \lg n_4 + \alpha + \beta \epsilon_4) + \dots = 0$$

式中所有 δn_i ($i=3,4,5,\dots$) 都是独立微变,所以各 δn_i ($i=3,4,5,\dots$) 均为零时,上式才成立,故

$$\lg g_i - \lg n_i + \alpha + \beta \epsilon_i = 0 \quad (i=3,4,5,\dots) \quad (1.3-18)$$

考虑式(1.3-16)和(1.3-17),所以式(1.3-18)化为

$$\lg g_i - \lg n_i + \alpha + \beta \epsilon_i = 0 \quad (i=1,2,3,\dots) \quad (1.3-19)$$

即

$$n_i = e^\alpha g_i e^{\beta \epsilon_i} \quad (1.3-20)$$

式(1.3-20)得出的一套能级分布数 $n_1, n_2, \dots, n_i, \dots$ 即为微观状态数最大的分布.

由于

$$\sum_i n_i = N = e^\alpha \sum_i g_i e^{\beta \epsilon_i}$$

所以
$$\alpha = \ln \frac{N}{\sum_i g_i e^{\beta \epsilon_i}} \quad (1.3-21)$$

热力学可以证明

$$\beta = -\frac{1}{\kappa T} \quad (1.3-22)$$

其中 κ 为 Boltzmann 常数. 将式(1.3-21)和(1.3-22)代入式(1.3-20),可得

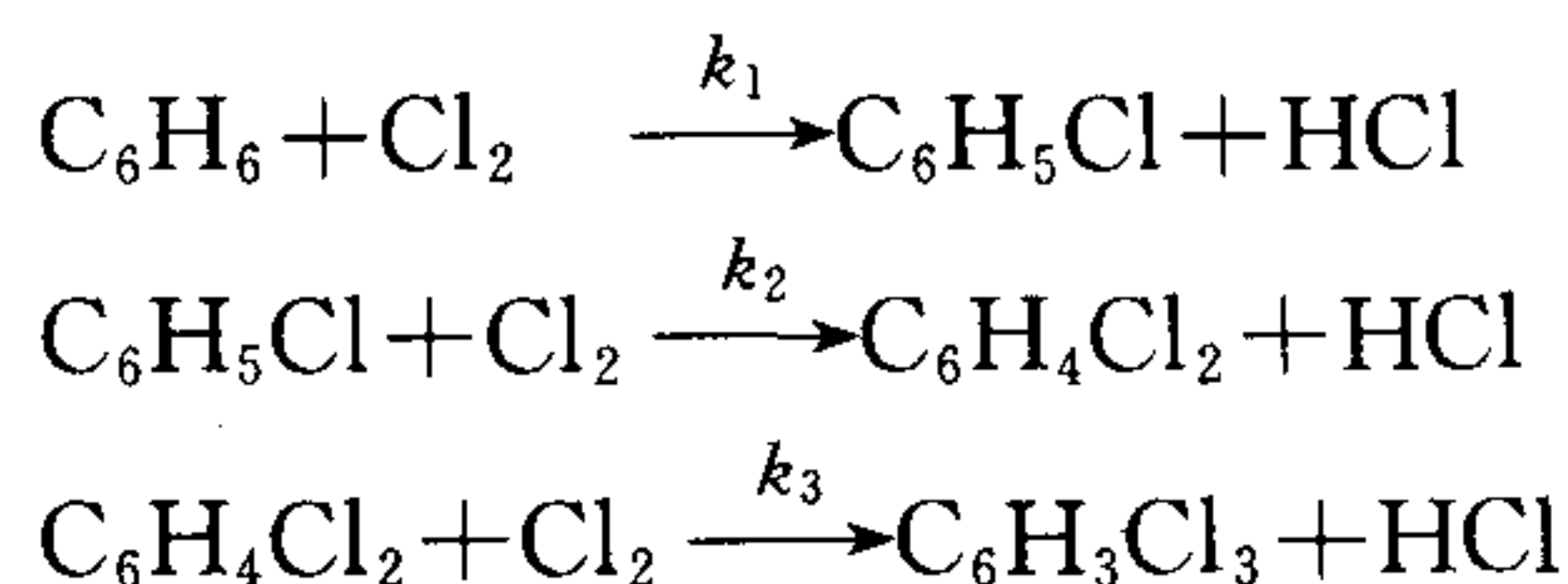
$$n_i = \frac{N}{\sum_i g_i \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{\kappa T}\right)} g_i \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{\kappa T}\right) = \frac{N}{q} g_i \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{\kappa T}\right) \quad (1.3-23)$$

其中 $q = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{\kappa T}\right)$ 为平动分子的配分函数。该式(1.3-23)即为 Boltzmann 分布。

§ 1.4 液体苯的间歇氯化问题

当物料经过两种或多种联立二级反应的途径进行化学反应时,可用常微分方程进行数学描述。典型的例子是碳氢化合物的卤化。

例如:将氯气通入装有苯的反应器内进行液体苯的间歇氯化。若反应器内装有高效搅拌器,可以使容器内全部的氯气都参加化学反应过程,而只有反应放出的氯化氢气体从反应器内逸出。假设反应速度常数之比为 $k_1/k_2=8.0$; $k_2/k_3=30.0$,反应在 55°C 等温进行,试确定获得最大产量一氯代苯所需的氯气量。



以 1 摩尔苯加入反应器为基准,系统在 θ 时刻的状态变量: p 为氯气的摩尔数[mol]; q 为苯的摩尔数[mol]; r 为 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 的摩尔数[mol]; s 为 $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ 的摩尔数[mol]; t 为 $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$ 的摩尔数[mol]。由质量守恒可知

$$q + r + s + t = 1 \quad (1.4-1)$$

消耗的氯气总量为

$$y = r + 2s + 3t \quad (1.4-2)$$

假设反应器体积 V 是常数,则四个芳香族化合物的物料衡算为

$$0 - k_1 p q = V \frac{dq}{d\theta} \quad (1.4-3)$$

$$k_1 p q - k_2 p r = V \frac{dr}{d\theta} \quad (1.4-4)$$

$$k_2 p r - k_3 p s = V \frac{ds}{d\theta} \quad (1.4-5)$$

$$k_3 p s = V \frac{dt}{d\theta} \quad (1.4-6)$$

用式(1.4-4)除以式(1.4-3),得

$$\frac{dr}{dq} = \frac{k_2 r}{k_1 q} - 1 = \frac{r - 8q}{8q} \quad (1.4-7)$$

令

$$r = uq \quad (1.4-8)$$

则

$$\frac{dr}{dq} = u + q \frac{du}{dq} \quad (1.4-9)$$

将式(1.4-8)和(1.4-9)代入(1.4-7),可得

$$\frac{dq}{q} = -\frac{du}{\frac{7}{8}u + 1} \quad (1.4-10)$$

积分得
$$\ln q = \ln K - \frac{8}{7} \ln \left(\frac{7}{8}u + 1 \right) \quad (1.4-11)$$

即
$$q = \frac{K}{\left(\frac{7r}{8q} + 1 \right)^{8/7}} \quad (1.4-12)$$

考虑到 $\theta=0$ 时, $q=1, r=0$, 代入式(1.4-12), 得 $K=1$, 所以

$$r = \frac{8}{7}(q^{1/8} - q) \quad (1.4-13)$$

用式(1.4-5)除以式(1.4-3), 得

$$\frac{ds}{dq} = \frac{s}{240q} - \frac{r}{8q} \quad (1.4-14)$$

将式(1.4-13)代入(1.4-14), 消去 r 后可得

$$\frac{ds}{dq} - \frac{s}{240q} = \frac{1}{7}(1 - q^{-7/8}) \quad (1.4-15)$$

式(1.4-15)为一阶线性常微分方程, 考虑到 $\theta=0$ 时, $q=1, s=0$, 可得(1.4-15)的解为

$$s = \frac{240}{7 \times 29 \times 239} (29q - 239q^{1/8} + 210q^{1/240}) \quad (1.4-16)$$

用式(1.4-6)除以式(1.4-3), 得

$$\frac{dt}{dq} = -\frac{s}{240q} \quad (1.4-17)$$

将式(1.4-16)代入式(1.4-17), 消去 s 后可得

$$\frac{dt}{dq} = -\frac{1}{7 \times 29 \times 239} (29 - 239q^{-7/8} + 210q^{-239/240}) \quad (1.4-18)$$

积分得
$$t = -\frac{1}{7 \times 239}q + \frac{8}{7 \times 29}q^{1/8} - \frac{30 \times 240}{29 \times 239}q^{1/240} + K' \quad (1.4-19)$$

考虑到 $\theta=0$ 时, $q=1, t=0$, 则 $K'=1$. 所以

$$t = -\frac{1}{7 \times 239}q + \frac{8}{7 \times 29}q^{1/8} - \frac{30 \times 240}{29 \times 239}q^{1/240} + 1 \quad (1.4-20)$$

式(1.4-13), (1.4-16)和(1.4-20)给出了任意时刻 θ 时反应器内 C_6H_6 、 C_6H_5Cl 、 $C_6H_4Cl_2$ 和 $C_6H_3Cl_3$ 摩尔数之间的关系式.

令 $\frac{dr}{dq}=0$, 即 $q^{7/8}=0.125$, 故 $q=0.0928[\text{mol}]$. 所以

$$r=0.743[\text{mol}], \quad s=0.1635[\text{mol}], \quad t=0.00065[\text{mol}]$$

$$y = r + 2s + 3t = 1.0720[\text{mol}]$$

因此, 每加入 1 摩尔 C_6H_6 , 为得到最大产量 C_6H_5Cl 需要的 Cl_2 量为 1.0720 摩尔, 此时 C_6H_5Cl 的最大产量为 0.7430 摩尔.

§ 1.5 钠-钾泵简化数学模型

在高级动物体内存在一个钠离子和钾离子连续流进和流出于红血球的过程. 生物化学家称这种活性中间输送系统为初级钠-钾泵, 它倾向于使内部保持较高的钾离子 K^+ 浓度和较低的钠离子 Na^+ 浓度, 将钠离子输出到血浆中是将钾离子输入血球内的动力. 研究钠-钾泵动力

学问题时,常用具有放射性的 ^{42}K 来建立这一过程的数学模型.

假定红血球(E)和血浆(P)对这样的过程构成一个封闭体系,如图 1.5.1 所示. 设 ^{42}K 在任意时刻 t 时,在红血球(E)中的浓度为 x ,在血浆(P)中的浓度为 y . 若这种放射性标记物 ^{42}K 进入红血球的过程是一级过程,则

$$\text{输入速率} = k_1 y$$

从红血球中出来的过程也是一级过程,则

$$\text{输出速率} = k_2 x$$

因为 ^{42}K 的浓度为常数,所以

$$x + y = C \quad (1.5-1)$$

^{42}K 在红血球(E)中的累积速率为 $\frac{dx}{dt}$,故

$$\frac{dx}{dt} = k_1 y - k_2 x = k_1 C - (k_1 + k_2)x \quad (1.5-2)$$

这是用一阶线性常微分方程描述的初级钠-钾泵简化数学模型. 解之可得

$$x = \frac{k_1 C}{k_1 + k_2} + B \exp[-(k_1 + k_2)t] \quad (1.5-3)$$

其中 B 为积分常数.

式(1.5-3)表示了红血球中 ^{42}K 的浓度随时间变化的规律. 随着时间的增加, ^{42}K 在红血球中的浓度不是无限增加,当 $t \rightarrow \infty$ 时,其极限浓度为 $k_1 C / (k_1 + k_2)$,记为 $x(\infty)$. 积分常数 B 可以由边界条件确定. 当 $t=0$ 时,红血球中 ^{42}K 的浓度为零,即

$$0 = \frac{k_1 C}{k_1 + k_2} + B$$

所以

$$B = -\frac{k_1 C}{k_1 + k_2}$$

故式(1.5-3)为

$$x = \frac{k_1 C}{k_1 + k_2} - \frac{k_1 C}{k_1 + k_2} \exp[-(k_1 + k_2)t] \quad (1.5-4)$$

实际上,在实验中测量血浆(P)中 ^{42}K 的浓度比测量红血球(E)中 ^{42}K 的浓度更为方便. 若设

$$y(\infty) = C - x(\infty) \quad (1.5-5)$$

则由 $x = C - y$ 可得

$$y = \frac{k_2 C}{k_1 + k_2} + \frac{k_1 C}{k_1 + k_2} \exp[-(k_1 + k_2)t] \quad (1.5-6)$$

$$y(\infty) = \frac{k_2 C}{k_1 + k_2} \quad (1.5-7)$$

所以

$$\frac{y}{y(\infty)} - 1 = \frac{k_1}{k_2} \exp[-(k_1 + k_2)t]$$

故

$$\ln \left[\frac{y}{y(\infty)} - 1 \right] = -(k_1 + k_2)t + \ln \frac{k_1}{k_2} \quad (1.5-8)$$

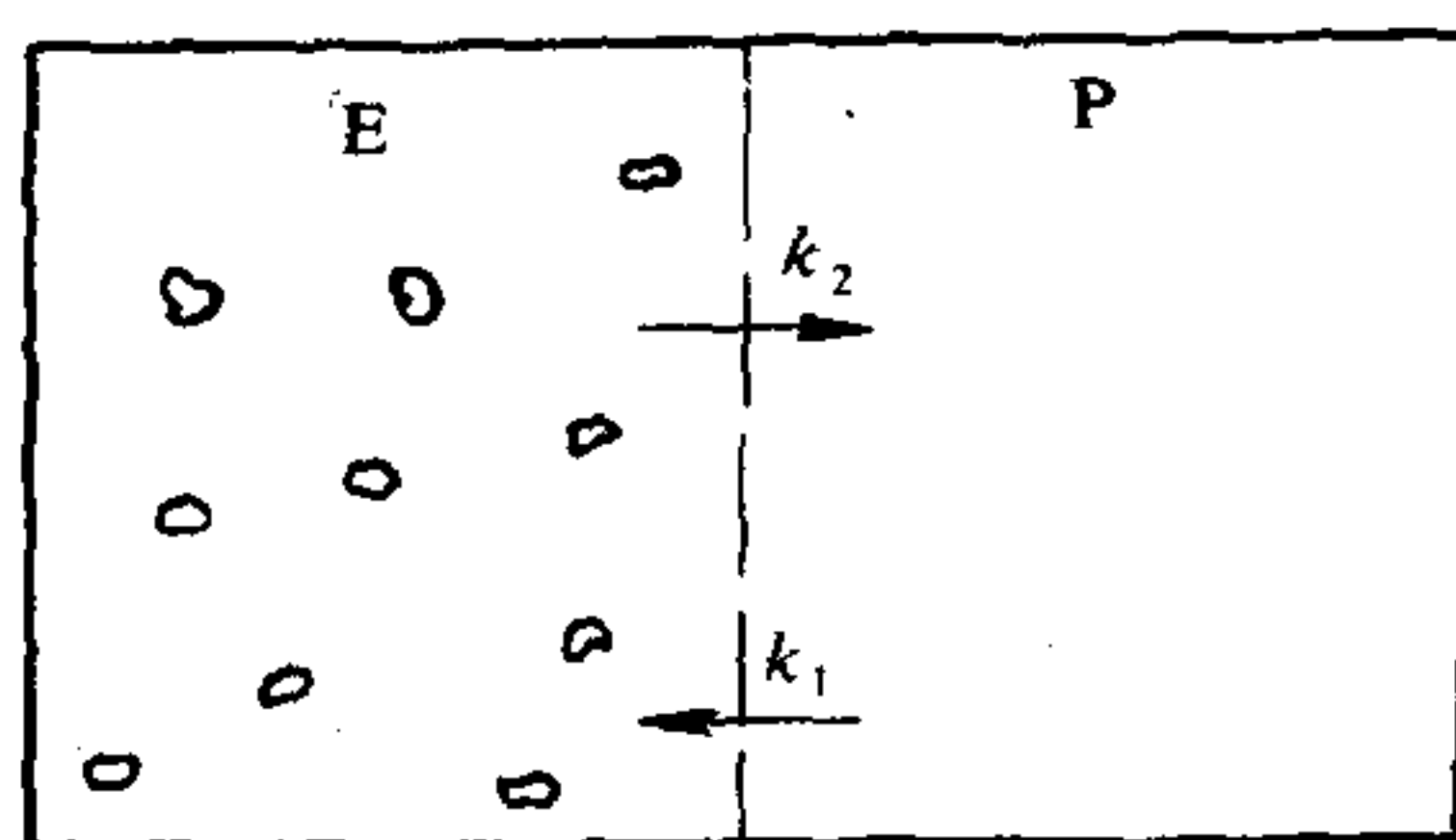
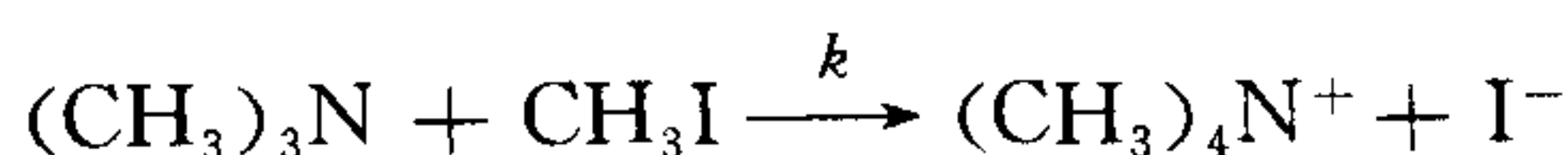


图 1.5.1 钠-钾泵模型体系

即以 $\ln[y/y(\infty)-1]$ 对时间 t 作图, 将得到一条斜线率为 $-(k_1+k_2)$, 截距为 $\ln(k_1/k_2)$ 的直线. 所以根据斜率和截距就可求出 k_1 和 k_2 的值.

下面再举一个例子, 简要说明如何用数学方法确定反应速度常数 k .

用碘甲烷将三甲基胺甲基化的反应为



假设 $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 和 CH_3I 的反应初始浓度分别为 A_0 和 B_0 , 任意时刻 t 反应了的胺的浓度为 x , 则描述该反应的速率方程为

$$\frac{d(A_0-x)}{dt} = -k(A_0-x)(B_0-x)$$

即
$$-\frac{dx}{(A_0-x)(B_0-x)} + kdt = 0$$

这是一个变量可分离的一阶常微分方程, 积分得

$$\frac{1}{B_0-A_0} \ln(A_0-x) + \frac{1}{A_0-B_0} \ln(B_0-x) + kt = C$$

其中 C 为积分常数.

考虑到边界条件 $t=0$ 时, $x=0$, 则可得

$$C = \frac{1}{A_0-B_0} \ln \frac{B_0}{A_0}$$

所以方程的解为

$$kt = \frac{1}{A_0-B_0} \ln \left[\frac{B_0(A_0-x)}{A_0(B_0-x)} \right]$$

即
$$\ln(A_0-x) = (A_0-B_0)kt + \ln(B_0-x) + \ln \frac{A_0}{B_0}$$

设任意时刻三甲基胺和碘甲烷的浓度用 $[(\text{CH}_3)_3\text{N}]$ 和 $[\text{CH}_3\text{I}]$ 表示, 则

$$\ln[(\text{CH}_3)_3\text{N}] = (A_0-B_0)kt + \ln[\text{CH}_3\text{I}] + \ln \frac{A_0}{B_0}$$

即
$$\ln \frac{[(\text{CH}_3)_3\text{N}]}{[\text{CH}_3\text{I}]} = (A_0-B_0)kt + \ln \frac{A_0}{B_0}$$

按照 $\ln\{[(\text{CH}_3)_3\text{N}]/[\text{CH}_3\text{I}]\}$ 对时间 t 作图, 将得到如图 1.5.2 所示的直线, 其斜率为 $k(A_0-B_0)$, 截距为 $\ln(A_0/B_0)$. 由于 A_0 和 B_0 是已知的, 所以由直线斜率 $k(A_0-B_0)$ 可以确定出该二级反应的反应速度常数.

当然, 反应速度常数的测定必须是在恒温下进行测定. 温度一般只影响 k , 而不影响反应级数. 表示 k 随 T 变化较准确的经验式是由 Arrhenius 1889 年提出的著名方程式

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

式中 E_a 是活化能, k_0 为频率因子, R 为气体常数.

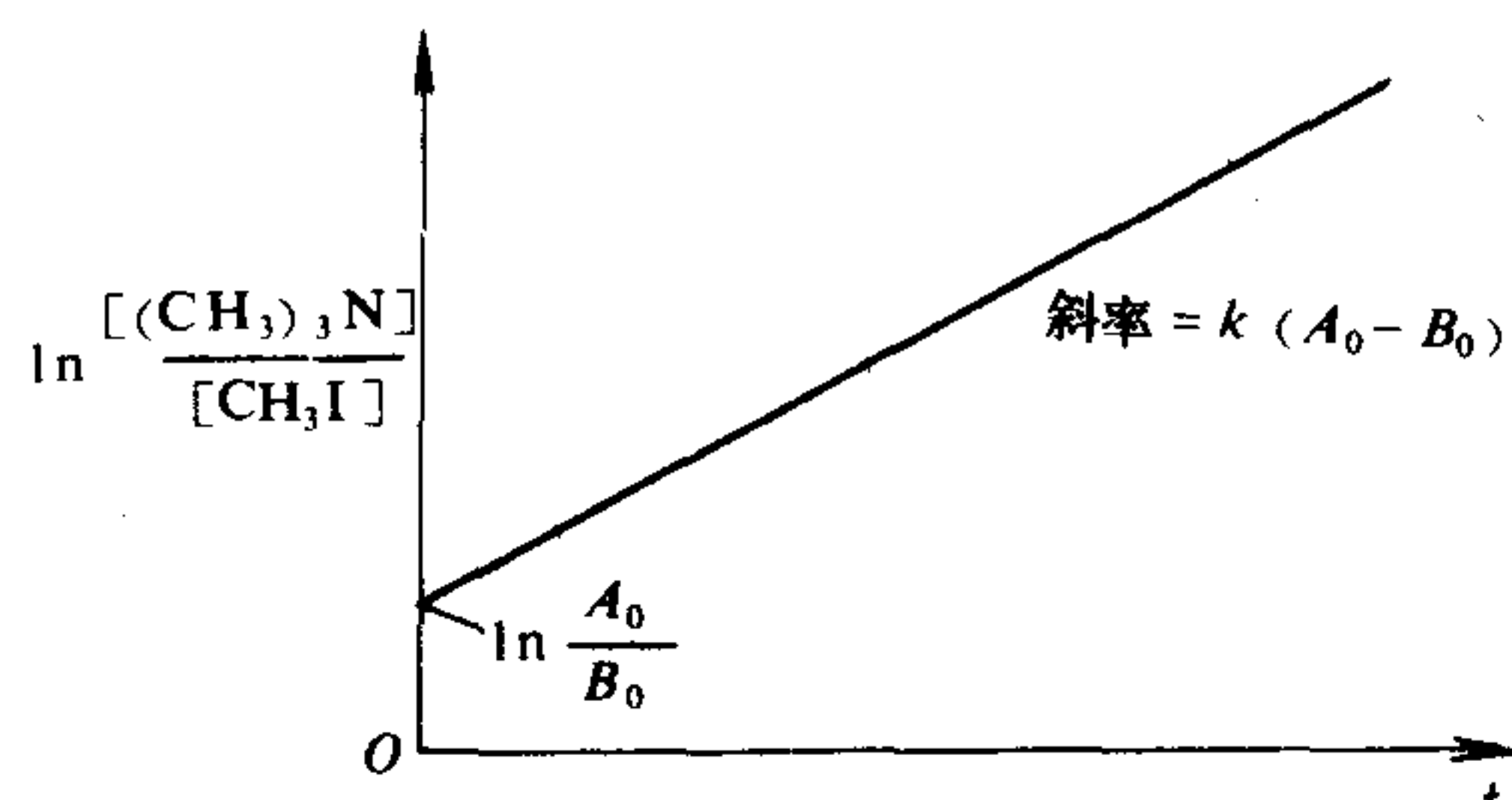


图 1.5.2 确定二级反应速度常数

§ 1.6 平衡色谱理论的基本关系式

平衡色谱理论是由 Wilson 等人发展起来的。假设组分在流动相和固定相之间的分配平衡在整个色谱过程中均能瞬时达到,则可不考虑传质速率的有限性及物质弥散对平衡过程形成的影响。根据物质守恒原理可以推导出描述区域移动规律的关系式。

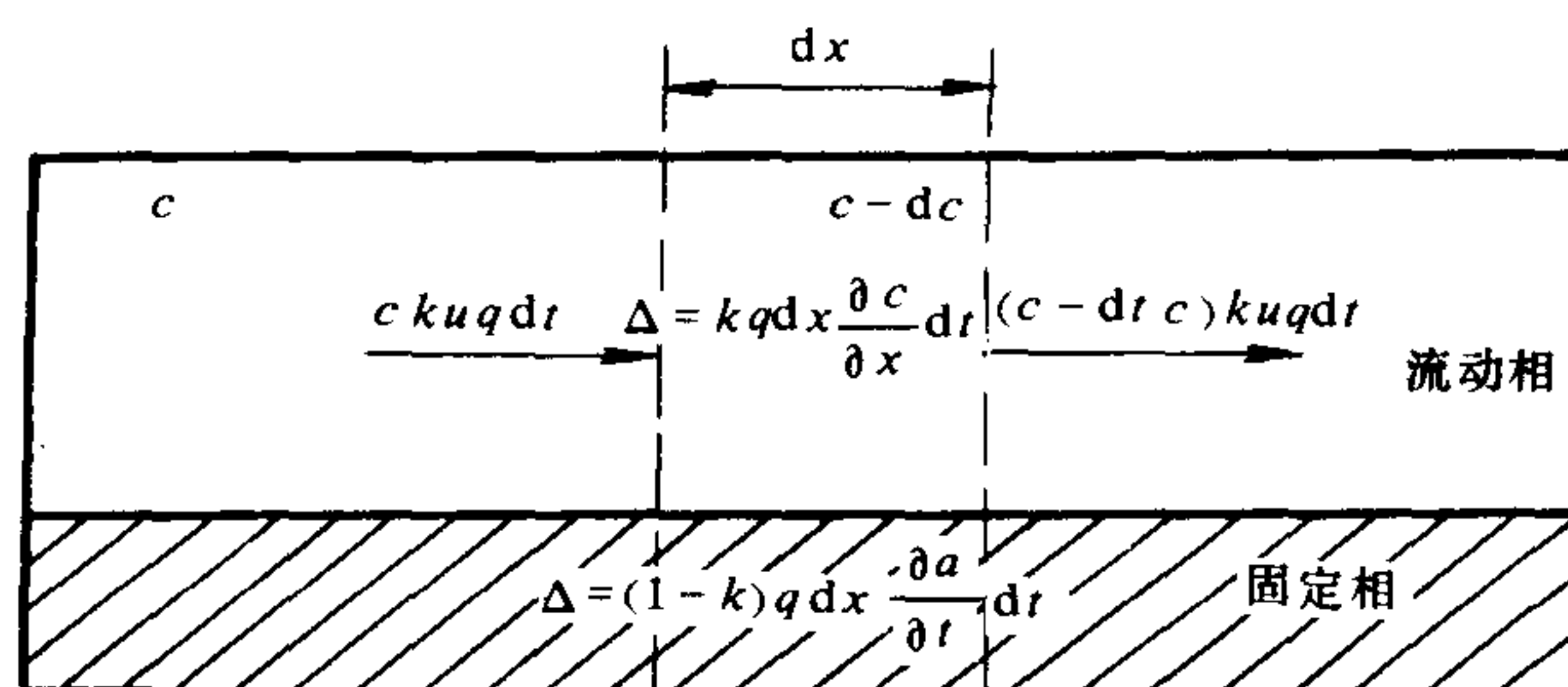


图 1.6.1 平衡色谱理论物质守恒示意图

如图 1.6.1 所示。对色谱柱中的微元 dx , 研究在时间 dt 内物质的质量衡算。假设柱截面积为 q ; k 为柱管截面上流动相占有的分数; c 和 a 分别为物质在流动相和固定相中的浓度; u 为物质的流动速度。因此

$$\text{输入量} = ckuqdt$$

$$\text{输出量} = \left(c - \frac{\partial c}{\partial x} dx \right) kuqdt$$

$$\text{累积量} = kqdx \frac{\partial c}{\partial t} dt + (1 - k)qdx \frac{\partial a}{\partial t} dt$$

$$\text{故} \quad ckuqdt - \left(c - \frac{\partial c}{\partial x} dx \right) kuqdt = kqdx \frac{\partial c}{\partial t} dt + (1 - k)qdx \frac{\partial a}{\partial t} dt$$

$$\text{即} \quad ku \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} = k \frac{\partial c(x, t)}{\partial t} + (1 - k) \frac{\partial a(x, t)}{\partial t} \quad (1.6 - 1)$$

式(1.6-1)描述了色谱柱内物质在流动相和固定相中的浓度随位置 x 和时间 t 的分布关系。

设物质在两相间的分配方程为

$$a = f(c) \quad (1.6 - 2)$$

$$\text{则} \quad \frac{\partial a}{\partial t} = \frac{\partial a}{\partial c} \frac{\partial c}{\partial t} = f'(c) \frac{\partial c}{\partial t} \quad (1.6 - 3)$$

式(1.6-3)代入式(1.6-1)可得

$$ku \frac{\partial c}{\partial x} = k \frac{\partial c}{\partial t} + (1 - k)f'(c) \frac{\partial c}{\partial t} \quad (1.6 - 4)$$

由微分基本知识可知

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{\partial c}{\partial t} \frac{\partial x}{\partial c} \quad (1.6 - 5)$$

综合式(1.6-4)和(1.6-5), 可得区域中心移动速度 $\frac{\partial x}{\partial t}$ 的关系式为

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{u}{1 + \frac{1 - k}{k} f'(c)} \quad (1.6 - 6)$$

下面由式(1.6-6)对保留体积进行解释。保留体积的定义为: 进样后物质在柱后浓度出现极大值时流经色谱柱的流动相体积。因为物质在色谱柱后浓度极大值出现的时间, 即保留时间 t_R 等于色谱柱长除以谱带移动速度 $\frac{\partial x}{\partial t}$, 即