

کلیاتی درباره پدیده‌های انتقال جرم همراه با واکنشهای شیمیائی

نوشته :

مرتضی سهرابی طاهره کاغذچی
انستیتو مهندسی شیمی و پتروشیمی ، پلی تکنیک تهران

چکیده :

در مقاله حاضر مبحث انتقال ماده همزمان با فعل و انفعال شیمیائی در مورد سیستمهای گاز-مایع با فرض آنکه واکنش در فاز مایع انجام شود مورد مطالعه قرار می گیرد. معمولاً واکنشهای شیمیائی را که همراه با انتقال جرم صورت می گیرند با توجه به مکانیسم آنها به سه دسته کند، سریع و آبی تقسیم می نمایند. در مورد واکنشهای کند میتوان از تغییرات غلظت در حول سطح مشترک گاز-مایع صرف نظر نموده و در نتیجه غلظت ترکیب شونده موجود در فاز مایع را ثابت فرض کرد .

در فعل و انفعالات سریع ، زمان لازم برای واکنش شیمیائی خیلی کمتر از عمر متوسط عناصر سطحی بوده و در نتیجه مقیاس زمانی جذب شیمیائی بزمان نفوذ و یا عبارت دیگر به شرایط هیدرودینامیکی فاز مایع بستگی ندارد . در این حالت واکنش معمولاً در یک حوزه مشخص (Reaction Zone) در داخل فاز مایع صورت می گیرد .

در واکنشهای آبی جسم نفوذ کننده و جسم موجود در فاز مایع نمی توانند در مجاورت یکدیگر بطور مستقل وجود داشته باشند و در نتیجه حوزه واکنش به یک صفحه محدود خواهد گردید که محل آن تابعی از ضرائب نفوذ دو ترکیب شونده میباشد .

در این مقاله کوشش کرده ایم تا کلیاتی درباره هر یک از این واکنشها بدست داده شود و در هر مورد نیز معادلات ریاضی مربوطه را با در نظر گرفتن تئوریهای جدید پدیده نفوذ بدست آورده و مورد بحث قرار داده ایم .

مقدمه: کمی بیش از ۱۰ سال است که مبحث انتقال جرم همراه با واکنش شیمیائی که در بسیاری از فرآیندهای صنعتی مثل جذب شیمیائی، اختلاط محوری در رآکتورها، کاتالیزرهای غیرهمگون و غیره پیش میآید مورد توجه و بررسی قرار گرفته است. تاکنون اطلاعات و نتایج بسیار جالب و قابل توجهی در مورد سیستمهای گاز-مایع و گاز-جامد بدست آمده که بشکل پراکنده ای در مقالات علمی گوناگون و کتابهای متعدد درج شده اند ولی تحقیقات درباره سیستمهای مایع-مایع اندک بوده و مقالات ارائه شده در این زمینه از شماره انگشتان دستها متجاوز نیست.

بطور کلی پدیده انتقال جرم همراه با واکنش شیمیائی هنگامی صورت میگیرد که دوفازی که با یکدیگر در حال تعادل شیمیائی نیستند در مجاورت یکدیگر قرار گیرند. این پدیده از مراحل متعددی تشکیل میشود که بترتیب عبارتند از:

- ۱- نفوذ (Diffusion) یک یا تعداد بیشتری از ترکیب شوندگان از فاز ۱ به سطح مشترک دوفاز
- ۲- نفوذ ترکیب شوندگان از سطح مشترک به فاز ۲
- ۳- فعل و انفعال شیمیائی در فاز ۲
- ۴- نفوذ و پراکنندگی ترکیب شوندگان باقیمانده و محصولات واکنش

در صورتیکه مرحله اول پیشرفت واکنش را محدود نماید (Rate Controlling Step) مقیاس زمانی واکنش (Rate) ارتباطی به سرعت فعل و انفعال شیمیائی نداشته و چنین تحولی را میتوان یک پدیده ساده انتقال جرم تصور نمود.

در این مقاله پدیده انتقال ماده همزمان با واکنش شیمیائی هنگامی که یکی از مراحل دوم، سوم و یا چهارم پیشرفت فعل و انفعال را محدود می نمایند مورد بررسی قرار می گیرد. باید در نظر داشت که مقاله حاضر بعنوان مقدمه تهیه شده و در مقالات بعدی مسائل پیچیده تر مانند حالاتیکه واکنش شیمیائی برگشت پذیر بوده و یا از درجات مختلف باشد مورد مطالعه قرار خواهد گرفت.

معادله کلی دیفرانسیلی انتقال جرم همراه با فعل و انفعال شیمیائی در دوفاز غیرهمگون

معادله دیفرانسیلی مبین چنین پدیده ای را در مورد هریک از ترکیب شوندگان بصورت کلی زیر میتوان برقرار نمود:

$$D_i \Delta^2 C_i = u \nabla C_i + \frac{\partial C_i}{\partial t} + r \quad (1)$$

مقیاس واکنش
تجمع کنوکسیون
انتقال مولکولی

در رابطه (۱):

D_i : ضریب نفوذ ترکیب شونده i ام

$$\Delta_2 : \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (\text{اوپراتور لاپلاس})$$

C_i : غلظت سازنده i ام

u : بردار سرعت

$$\nabla : \text{اوپراتور nabla } (\delta \text{ برداریکه}) \quad \delta_1 \frac{\partial}{\partial x} + \delta_2 \frac{\partial}{\partial y} + \delta_3 \frac{\partial}{\partial z}$$

t : زمان

معادله فوق را با در نظر گرفتن شرایط هیدرودینامیکی سیستم میتوان ساده تر کرد . مثلاً اگر تئوری فیلمی (Film Theory) یا حتی نفوذی (Penetration) را در نظر بگیریم در هر دو حال $u=0$ و در حالت تئوری فیلمی جمله $\frac{\partial C_i}{\partial t}$ نیز برابر صفر است .

در مورد سیستمهای گاز-مایع با توجه بآنکه سطح مشترک دوفاز در بسیاری از حالات مسطح است و با عبارت دقیق تر از انحناى اجزاء سطحى فاز مایع میتوان صرف نظر نمود، معادله (۱) بیشتر ساده میشود . از نظر تئوری فیلمی این بدان معنی است که شعاع انحناى سطح مشترک ، R_C ، از ضخامت فیلم ، δ_C ، بمراتب بزرگتر است یعنی

$$R_C \gg \delta_C$$

از نظر تئوری نفوذی $R_C \gg \sqrt{Dt_D}$ جمله $(Dt_D)^{1/2}$ را وقتی $r=0$ است عمق نفوذ (Depth of Penetration) جسم نفوذ کننده می نامند . در عمل و عمق نفوذ حقیقی معمولاً کمتر از $(Dt_D)^{1/2}$ است ، زیرا واکنش شیمیائی همیشه توزیع غلظت را در مجاورت سطح مشترک کاهش میدهد . با قبول تئوری نفوذی معادله (۱) به عبارت (۲) و با در نظر گرفتن تئوری فیلمی به معادله (۳)

تبدیل میگردد :

$$D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} = \frac{\partial C_i}{\partial t} + r \quad (2)$$

$$D_i \frac{d^2 C}{dx^2} = r \quad (3)$$

باید دانستکه حل جبری معادله (۲) مگر موقعیکه r بصورت تابع بسیار ساده ای از غلظت باشد مشکل و گاهی اوقات غیرممکنست . در حالت کلی r معمولاً تابعی از غلظت بیش از یک سازنده بوده و در نتیجه حل چنین معادله ای شامل انتگراسیون یکدسته معادله دیفرانسیلی جزئی است .

شرایط حدی (Boundary Conditions) : حالت ساده‌ای را اختیاری کنیم که فقط دو ترکیب شوند یعنی یک جسم نفوذ کننده گازی و یک جسم غیر فرار مایع شکل موجود باشند . فرض می‌کنیم در نقطه‌ای بفاصله x از سطح مشترک گاز - مایع غلظت ترکیب شونده مایع برابر b و غلظت ترکیب شونده گازی برابر C باشد D_2 را ضریب نفوذ ترکیب شونده غیر فرار در نظر میگیریم میدانیم غلظت جسم نفوذ کننده در سطح مشترک برابر مقدار حلالیت آن در تحت فشار جزئی مربوط است یعنی غلظت جسم گازی در فصل مشترک :

$$x=0 \quad C=C'_0 \quad (I)$$

حال آنکه عبور ترکیب شونده دیگر از فصل مشترک بواسطه غیر فرار بودن آن ممکن نیست

$$x=0 \quad \frac{\partial b}{\partial x} = 0 \quad (II)$$

Sherwood و Wej نشان داده‌اند که در مورد اجسام یونی ، نیروی انتقال جرم تنها اختلاف غلظت نبوده و در این حالت شرط فوق فقط در مواردی که غلظت اجسام در سطح مشترک بسیار ناچیز است برقرار خواهد بود در مورد تئوری نفوذی توزیع غلظت در زمان صفر بترتیب زیر فرض میشود :

$$t=0 \quad b=b_0 \quad c=c_0 \quad (III)$$

که b_0 و c_0 غلظت دو ترکیب شونده در فاز مایع می‌باشند . شرط نهائی لازم برای حل معادلات دیفرانسیلی فوق بادر نظر گرفتن یک دستگاه مختصات فضائی حاصل میگردد . در مورد تئوری فیلمی این شرط عبارتست از :

$$x=\delta \quad c=c_0 \quad b=b_0 \quad (IV)$$

و در مورد تئوری نفوذی همین شرط در وضعیت $x \rightarrow \infty$ برقرار خواهد بود که معمولاً بیکی از دو شکل زیر نوشته میشود :

$$x \rightarrow \infty \quad c \neq \pm \infty \quad b \neq \pm \infty \quad (V)$$

$$\left. \begin{array}{l} c=c_0 \quad \partial c / \partial x = 0 \\ b=b_0 \quad \partial b / \partial x = 0 \end{array} \right\} \quad (VI)$$

هنگامی که غلظت ترکیب شونده گازی در فاز مایع ، c_0 ، برابر غلظت تعادلی آن C' باشد یا بعبارت دیگر وقتی در فاز مایع $r=0$ است شرایط حدی فوق معانی خاصی می‌یابند . این مطلب در صورت انتگرال گیری از معادله (۲) در فاصله سطح مشترک تا نقطه‌ای که در آن $C=C'$ است روشن میشود

$$D_1 \int_0^\lambda \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} dx = \int_0^\lambda \frac{\partial c}{\partial t} dx + \int_0^\lambda r dx = D_1 \left[\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=\lambda} - \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} \right] \quad (4)$$

یا :

$$-D_1 \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=\lambda} = V - \int_0^\lambda \frac{\partial c}{\partial t} dx - \int_0^\lambda r dx \quad (5)$$

که در رابطه (5) V ، عبارت از مقیاس آنی (Instant rate) جذب شیمیائی بوده و دوجمله بعدی بترتیب مقیاس تجمع جسم نفوذکننده و مقیاس کلی واکنش شیمیائی هستند. جمع جبری این مقادیر فقط در صورتیکه λ تابع زمان نباشد برابر صفر خواهد بود. درحقیقت در این حالت عمل جذب صرف تجمع و یا واکنش شیمیائی خواهد گردید. بنابراین شرایط حدی (VI) چه در حالت مداوم (Steady State) (وقتی که غلظت در فاز مایع با زمان تغییر نمی نماید) و یا وقتی $\lambda \rightarrow \infty$ صادق است.

در صورتیکه λ بسیار کوچک باشد مثلاً هنگامی که درجه واکنش نسبت به غلظت جسم جذب

شونده کمتر از یک است، شرایط حدی دیگری را باید اختیار نمود :

$$x = \lambda \quad c = c'$$

در این حالت نیز λ توسط معادله دیفرانسیلی زیر بیان میشود :

$$\frac{d\lambda}{dt} = - \left(\frac{\partial c / \partial t}{\partial c / \partial x} \right)_{x=\lambda} \quad (VII)$$

در تحت این شرایط رابطه (۲) بشکل یک معادله دیفرانسیلی با شرایط حدی متحرك درخواهد آمد که حل بعضی از انواع آن در مراجع ۵ و ۸ داده شده اند.

فعل و انفعالات کند

در بسیاری از حالات معمولی مقدار b_0 خیلی بزرگتر از c_0 است. بطور کلی لازمست که c_0 نیز کوچکتر از c'_0 باشد تا نیروی محرك لازم برای انتقال جرم در عمل جذب مورد نظر بوجود آید. c'_0 نیز غالباً کوچک میباشد، برعکس b_0 که عبارت از غلظت ترکیب شونده موجود در فاز مایع است معمولاً زیاد بوده و در نتیجه با توجه به غلظت زیاد موجود در فاز مایع بجز در مواردی که واکنش بسیار سریع باشد میتوان از تغییرات غلظت در حول سطح مشترك گاز-مایع صرف نظر نمود و این بدان معنی است که مقدار b عملاً در تمام فاز مایع ثابت و برابر b_0 بوده و در نتیجه مقیاس واکنش r ، تنها یک تابع ساده از c می باشد.

با این فرض دستگاه معادلات (۲) فقط به یک معادله دیفرانسیل زیر خلاصه خواهد شد .

$$D_1 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial c}{\partial t} + r(c) \quad (۶)$$

که شرایط حدی آن مطابق با روابط (I) و (III) و (V) همراه با (VI) و یا (VII) داده میشود . باین ترتیب محاسبات پدیده نفوذ همراه با ترکیب شیمیائی در صورتیکه b در تمام فاز مایع برابر b_0 باشد به رابطه (۶) منجر خواهد گردید .

باید دانست که اگر مقدار b_0 زیاد نبوده ولی در اثر یکسری فعل و انفعالات آنی مرحله دوم ثابت بماند معادله (۶) بازهم صادق خواهد بود . همین معادله در حالتی که فقط جسم نفوذ کننده در واکنش داخل می شود مانند واکنش های گاز- جامد نیز کاربرد دارد . همچنین هنگامی که r وابسته به b نباشد بازهم رابطه (۶) برقرار خواهد بود .

حل معادله (۶) تنها در هنگامی که سرعت فعل و انفعال تابع بسیار ساده ای از غلظت باشد عملی است معیناً با توجه به اجزاء معادله دیده میشود که حل تقریبی آن برای تقریباً هر شکل از تابع r ممکن میباشد .

بطور کلی دو جمله $\partial c/\partial t$ و $r(c)$ مثبت هستند . مطالعه معادله (۳) و شرط حدی (II) نشان میدهد که مقدار $\partial c/\partial t$ با زمان کاهش می یابد و در لحظه صفر مقدار آن در سطح مشترک برابر بی نهایت است . بالعکس جمله $r(c)$ با زمان افزایش پیدا می کند و در حالتی که $c_0 = c'$ باشد (یعنی وقتی که واکنش شیمیائی آنقدر تند باشد که غلظت جسم جذب شونده در فاز مایع برابر مقدار آن در حالت تعادل گردد) مقدار آن در لحظه صفر برابر صفر خواهند بود . باین ترتیب نتیجه میشود که در لحظات ابتدائی $\partial c/\partial t$ جمله مهمی در معادله فوق بوده و در زمانهای بیشتر $r(c)$ اهمیت پیدا می نماید .

حال فرض میکنیم شرط زیر برقرار باشد :

$$t_D \ll t_r = \frac{c'_0 - c'}{r(c'_0 - c')} \quad (۷)$$

که t_D زمان نفوذ و t_r زمان واکنش شیمیائی هستند و t_D با احتساب غلظت در سطح مشترک محاسبه شده است . برقرار بودن شرط (۷) ایجاب می کند که زمان نفوذ (مثلاً عمر متوسط اجزاء سطحی Average life of surface elements) حتی در صورتیکه غلظت ترکیب شونده در تمام اجزاء سطحی مایع برابر c'_0 فرض شود خیلی کمتر از زمان لازم برای واکنش شیمیائی باشد .

باین دلیل میتوان تصور نمود که در مدت نفوذ ، واکنش شیمیائی صورت نمی گیرد و لذا حذف جمله $r(c)$ از رابطه (۶) آنرا به معادله Ficks تبدیل خواهد کرد که در این حالت ضریب جذب فیزیکی

K_L° برابر ضریب جذب شیمیائی است .

بنابراین نتیجه میشود که هرگاه سرعت فعل و انفعال بترتیبی باشد که شرط حدی (۷) برقرار گردد، K_L° مساوی K_L° خواهد شد ولی باید توجه داشت که صادق بودن شرط حدی فوق باین معنی نیست که واکنش شیمیائی صورت نمی پذیرد بلکه برعکس فعل و انفعال در داخل فاز مایع صوت می گیرد ولی آنقدر کند است که در مقایسه با عمر کوتاه اجزاء سطحی مایع قابل اغماض می باشد .

فعل و انفعالات سریع

در صورتیکه شرط :

$$\frac{c'_0 - c'}{r(c'_0 - c')} = t_r \ll t_D \quad (8)$$

برقرار باشد ، در مدت عمر اجزاء سطحی مایع واکنش شیمیائی بمیزان قابل توجهی صورت خواهد گرفت . باید در نظر داشت در صورتی که واکنش در روی یک فاز جامد انجام پذیرد مانند حالتی که در کاتالیزهای نامتجانس پیش مهآید $t_D \rightarrow \infty$ ، زیرا فاز جامد همواره ساکن است و در نتیجه شرط (۸) همیشه صادق می باشد .

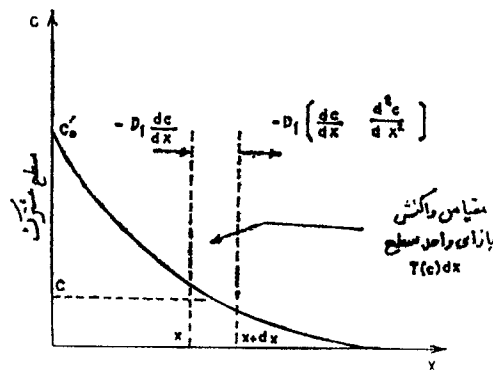
برقرار بودن این شرط عمل نفوذ غیرمداومی را که بتوسط معادله (۶) داده میشود به حالت مداوم تبدیل می نماید و این بدان معنی است که بعلت بزرگتر بودن جمله $r(c)$ از $\partial c / \partial t$ عمل تجمع وجود نخواهد داشت و در نتیجه معادله مبین چنین پدیده ای بشکل زیر درخواهد آمد :

$$D_1 \frac{d^2c}{dx^2} = r(c) \quad (9)$$

و شرائط حدی عبارتند از :

$$\begin{cases} x=0 & c=c'_0 \\ c=c_0 & \partial c / \partial x = 0 \end{cases} \quad (VIII)$$

در مورد این حالت خاص λ ثابت است . شکل ۱ توزیع غلظت را در فاز مایع نشان میدهد .



شکل ۱

معادله (۹) را با در نظر گرفتن یک متغیر جدید $W = \frac{dc}{dx}$ میتوان حل نمود .

$$D_1 W \frac{dW}{dC} = r(C) \quad (10)$$

$$D_1 \frac{W^2}{2} = \int_{C_0}^C r(C) dC \quad (11)$$

گرادیان غلظت W همواره منفی است و در نتیجه :

$$\frac{dC}{dx} = W = - \sqrt{\frac{2}{D_1} \int_{C_0}^C r(C) dC} \quad (12)$$

معادله (۱۲) رابطه توزیع غلظت را در طول محور x ها بدست میدهد :

$$\int_{C_0}^{C'} \frac{dC}{\sqrt{\frac{2}{D_1} \int_{C_0}^C r(C) dC}} = x \quad (13)$$

مقیاس آنی و نیز متوسط عمل جذب (دومقیاس در این حالت با یکدیگر برابرند) با استفاده از معادله (۱۳) و شرایط حدی (I) بسادگی حاصل میگردد :

$$V = \bar{V} = -D_1 W_{x=0} = \sqrt{2 D_1 \int_{C_0}^{C'_0} r(C) dC} \quad (14)$$

معادلات (۱۳) و (۱۴) را بدون توجه بشکل جبری $r(C)$ میتوان بکار برد . عبارت دیگر مشخصات یک پدیده جذب همراه با واکنش سریع را بدون در نظر گرفتن نوع $r(C)$ میتوان بدست آورد .

معادله (۱۴) نشان میدهد که در مورد یک واکنش سریع مقیاس جذب بستگی بزمان نفوذ t_D یا سایر مشخصات هیدرودینامیکی فاز مایع ندارد . از این نتیجه مهم در اندازه گیری مساحت سطح مشترک دو فاز استفاده بعمل می آید .

باید توجه داشت که اگر شرط (۷) در مورد فعل و انفعال شیمیائی صادق باشد ، غلظت جسم موجود در فاز مایع ، C_0 با مقدار تعادلی آن یعنی C^* تقریباً برابر خواهد گردید . و این بدان معنی است که

حد پائین انتگرال در معادلات ۱۲ و ۱۳ ، برابر صفر است یعنی $r(C) = 0$

از نظر تئوری فیلمی نیز ممکنست انتقال جرم همراه با یک واکنش سریع را توضیح داد. معادله (۹) در این مورد هم صادق می باشد و تنها تفاوت آن با حالت قبل در شرایط حدی مربوطه است. مسلمست که در مورد یک واکنش تند در انتهای ضخامت فیلم یعنی $x = \delta$ غلظت جسم برابر C_0 است. شرط (۷) در صورتی برقرار خواهد بود که بجای زمان نفوذ، t_D ، مقدار δ^2/D قرار داده شود. باین ترتیب در معادله (۱۴) حد پائینی انتگرال برابر C' خواهد شد. دیده میشود که در چنین معادله ای نیز ضخامت فیلم، δ ، وجود ندارد و بنابراین عمل جذب مستقل از شرایط هیدرودینامیکی سیستم میباشد.

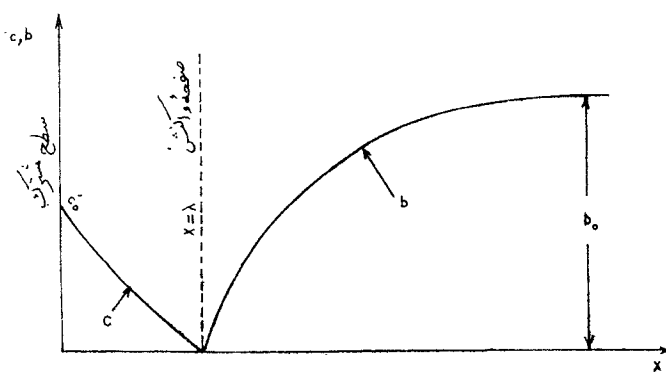
توجه این مطلب از نظر تئوری نفوذی باین ترتیب است، که در این پدیده نظر بآنکه عمر متوسط عناصر سطحی خیلی بیش از زمان لازم برای واکنش شیمیائی می باشد، مقدار حقیقی عمر این عناصر بی اهمیت خواهد بود.

از نظر تئوری فیلمی نیز چنین نتیجه ای این مفهوم را میرساند که زیادتر بودن ضخامت فیلم از عمق لازم برای تقلیل غلظت جسم توسط واکنش شیمیائی، مسئله ضخامت فیلم را بدون اهمیت میسازد.

واکنشهای آنی

یک واکنش شیمیائی را هنگامی آنی میگویند که سرعت آن به مراتب بیش از سرعت نفوذ ترکیب شوندگان باشد. مانند برخی از واکنشهای یونی که در آنها فقط یک تعویض پروتون صورت میگیرد. نظیر جذب H_2S در محلول سود سوزآور یا جذب NH_3 در اسید سولفوریک. در چنین پدیده ای جسم نفوذ کننده و جسم ترکیب شونده نمی توانند در مجاورت یکدیگر در یک فاز مشترک حضور داشته باشند.

در واکنشهای آنی فاز مایع را میتوان متشکل از دو لایه مجزا از هم تصور نمود. لایه اول از سطح مشترک تا «صفحه واکنش» که در آن b و c هر دو برابر صفر می باشند و عمل نفوذ ترکیب شونده گازی در این لایه انجام می شود و لایه دوم از صفحه واکنش بعد که در آن عمل نفوذ ترکیب شونده موجود در فاز مایع صورت می پذیرد. شکل ۲ توزیع غلظت در داخل فاز مایع را نشان میدهد.



شکل ۲

چگونگی نفوذ دوترکیب شونده با معادلات زیر بیان میگردند

$$D_1 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial c}{\partial t} \quad x < \lambda \quad (10)$$

$$D_2 \frac{\partial^2 b}{\partial x^2} = \frac{\partial b}{\partial t} \quad x < \lambda \quad (11)$$

شرایط حدی عبارتند از:

$$t=0 \quad c=0 \quad b=b_0 \quad (IX)$$

$$x=0 \quad c=c'_0 \quad (X)$$

$$x \rightarrow \infty \quad b=b_0 \quad (XI)$$

$$x=\lambda \quad \left. \begin{array}{l} -q D_1 \frac{\partial c}{\partial x} = D_2 \frac{\partial b}{\partial x} \\ c=0 \quad b=0 \end{array} \right\} \quad (XII)$$

شرط (XII) با در نظر گرفتن روابط استوکیومتریکی (Stoichiometric) بدست آمده است (q مول از جسم

اولیه در فاز مایع با یک مول از جسم نفوذ کننده، در روی صفحه واکنش ترکیب میشود).

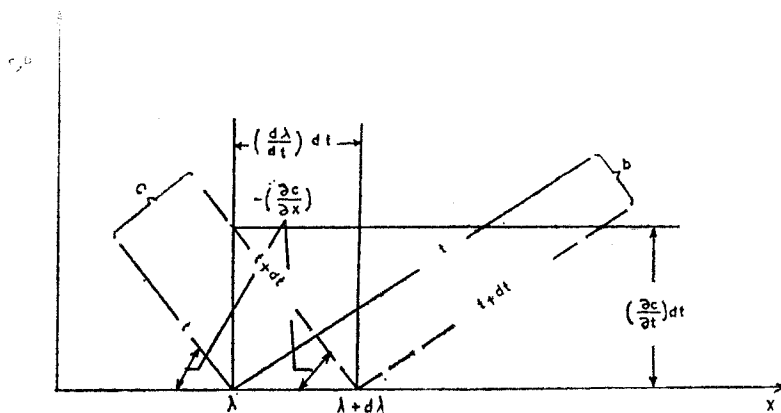
فاصله صفحه واکنش، λ از سطح مشترک. تابع زمان است زیرا حل معادلات ۱۰ و ۱۱ با شرایط

حدی مربوطه پاسخی را که مبین حالت مداوم باشد بدست نخواهد داد.

تغییر مکان صفحه واکنش مطابق با معادله دیفرانسیلی زیر صورت میگیرد:

$$\frac{d\lambda}{dt} = - \left(\frac{\partial c / \partial t}{\partial c / \partial x} \right)_{x=\lambda} \quad (12)$$

این رابطه با در نظر گرفتن بیلان مواد در روی صفحه واکنش بدست میآید. (شکل ۳)



شکل ۳

برای حل این مسئله فرض می‌کنیم که توزیع غلظت بوسیله معادلات زیر داده شوند

$$c = c'_0 + A_1 \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_1 t}} \quad (18)$$

$$b = b_0 - A_2 \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_1 t}} \quad (19)$$

این نحوه توزیع غلظت باین جهت انتخاب گردیده تا در معادلات ۱۵ و ۱۶ و شرایط حدی (XI, X, IX) صدق نماید. در این حالت شرط $c=0$ در $t=0$ هنگامی صادق خواهد بود که در لحظه $t=0$ ، $\lambda=0$ باشد. مطابق تعریف λ ، مقدار c در نقطه‌ای که $x \geq \lambda$ باشد برابر صفر خواهد شد.

در صورتیکه معادله (۱۸) نحوه صحیح توزیع غلظت را بدست دهد حرکت صفحه واکنش با عبارت

(۲۰) داده میشود:

$$\lambda = 2\sqrt{\alpha t} \quad (20)$$

معادلات (۱۸) و (۱۹) و (۲۰) را برای بدست آوردن مقادیری از A_1 ، A_2 ، α که در شرایط XII و (۱۷) صدق نماید مورد نظر قرار میدهیم. شرط XII وقتی صادق خواهد بود که:

$$A_1 = \frac{-c'_0}{\operatorname{erf} \sqrt{\alpha/D_1}} \quad (21)$$

$$A_2 = \frac{b_0}{\operatorname{erf} c \sqrt{\alpha/D_2}} \quad (22)$$

$$\frac{q \sqrt{D_1} c'_0}{\operatorname{erf} \sqrt{\alpha/D_1}} \exp\left(-\frac{\alpha}{D_1}\right) = \frac{\sqrt{D_2} b_0}{\operatorname{erf} c \sqrt{\alpha/D_2}} \exp\left(-\frac{\alpha}{D_2}\right) \quad (23)$$

مقادیر A_1 ، A_2 ، α با استفاده از معادلات (۲۱) تا (۲۳) بدست می‌آیند و قرار دادن آنها در معادلات (۱۸) و (۱۹) شرط (۱۷) را نیز برقرار خواهد کرد. مقیاس آنی جذب با معادله (۲۴) داده میشود:

$$V = -D_1 \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = \sqrt{\frac{D_1}{\pi t}} \cdot \frac{c'_0}{\operatorname{erf} \sqrt{\alpha/D_1}} \quad (24)$$

معادله اخیر نشان میدهد که مقیاس آنی جذب متناسب با مقیاس جذب فیزیکی است و تأثیر واکنش شیمیائی در اینستکه مقیاس فیزیکی جذب را بمیزان $1/\operatorname{erf}(\alpha/D_1)^{1/2}$ برابر افزایش میدهد.

مسلم است که همین ضریب در مورد مقیاس متوسط جذب نیز وجود دارد:

$$\frac{\bar{V}}{V_0} = I = \frac{1}{\operatorname{erf} \sqrt{\alpha/D}} \quad (25)$$

حل این مسئله بر مبنای تئوری فیلمی بسیار ساده خواهد بود : درحقیقت میتوان تصور نمود که فیلم به دو قسمت ضخامت های λ و $(\delta - \lambda)$ بترتیبی تقسیم شود که موازنه غلظت ها در روی صفحه واکنش برقرار باشد :

$$D_2 \frac{b_0}{\delta - \lambda} = qD_1 \frac{c'_0}{\lambda} \quad (26)$$

از این معادله λ بدست میآید :

$$\lambda = \delta \frac{qD_1 c'_0}{qD_1 c'_0 + D_2 b_0} \quad (27)$$

نسبت K_L/K_L° را نیز میتوان بسادگی محاسبه کرد :

$$\frac{K_L}{K_L^\circ} = \frac{\delta}{\lambda} = 1 + \frac{D_2}{D_1} \frac{b_0}{qc'_0} \quad (28)$$

در این حالت نیز مثل نتیجه قبل دیده میشود که ضریب جذب شیمیائی متناسب با ضریب جذب فیزیکی است یعنی در مورد فعل و انفعالات آبی ، مقیاس جذب شیمیائی تابعی از شرایط هیدرودینامیکی فاز مایع بوده و این مقیاس بمیزان ثابتی بیشتر از مقیاس جذب فیزیکی میباشد .

علامات اختصاری

b غلظت ترکیب شونده موجود در فاز مایع (متغیر)

b_0 غلظت ترکیب شونده موجود در فاز مایع (ثابت)

c غلظت آبی گاز جذب شده توسط فاز مایع

c'_0 مقدار c در سطح مشترک

c' غلظت تعادلی c

c_0 غلظت گاز جذب شده توسط فاز مایع (ثابت)

D_i ضریب نفوذ ترکیب شونده i ام

K_L ضریب جذب شیمیائی

K_L° ضریب جذب فیزیکی

q ضریب استوکیومتریکی

r مقیاس واکنش

R_c شعاع انحناى سطحی

t زمان

t_D زمان نفوذ
 t_r زمان واکنش
 u بردار سرعت
 V مقیاس آنی جذب شیمیائی
 x فاصله از سطح مشترک
 ∇ اپراتور nabla
 Δ_2 اپراتور Laplace
 δ ضخامت فیلم
 λ مقدار x در محل $c=c'$

$$\operatorname{erf} z = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-z^2) dz$$

$$\operatorname{erfc} z = 1 - \operatorname{erf} z$$

فهرست منابع

1. R.B. Bird, W. E. Stewart & E.N. Lightfoot, Transport Phenomena, John Wiley & Sons, Inc. N.Y. 1960.
2. G.A. Ratcliff and J.G. Holdcroft, Chem. Eng. Sci., 1961, **15**, 100.
3. G. Astarita, Chem. Eng. Sci., 1962, **17**, 708.
4. T.K. Sherwood and J.C. Wej, Am. Inst. Chem. Engs. J., 1955, 522.
5. G. Astarita, Ind. Eng. Chem. 1963, **2**, 4.
6. P.V. Danckwerts, Trans. Faraday Soc., 1950, 701.
7. G.H. Roper, T.F. Hatch and R.L. Pigford Ind. Eng. Chem., 1962, 144.
8. T.K. Sherwood and R.L. Pigford Absorption and Extraction, Mc.Graw—Hill Book Co., Inc., N.Y. 1951.
9. S. Hatta, Tech. Repts. Tohoku Imp. Univ. 1928, 1 ; 1932, 119.
10. H. Hikita and S. Asai, Kagaku Kogaku 1963, **27**, 823.