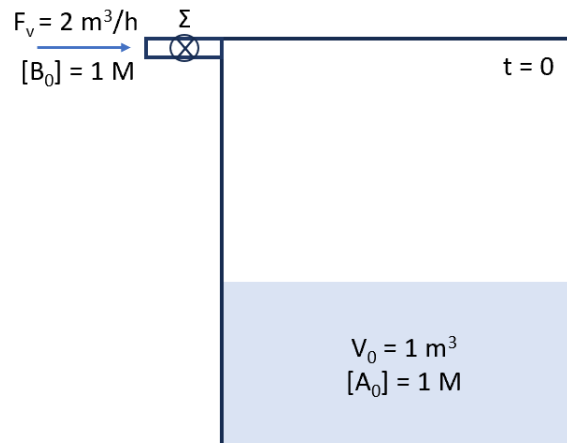


Άσκηση Ε6

- Αρχικός όγκος διαλύματος: $V_0 = 1 \text{ m}^3$
- Αρχική συγκέντρωση: $[A_0] = 1 \text{ M}$
- Τροφοδοσία: $F_v = 2 \text{ m}^3/\text{h}$ με $[B_0] = 1 \text{ M}$
- Χρόνος τροφοδοσίας: $t_{\text{TEΛ}} = 1 \text{ h}$
- Αντίδραση: $A + B \rightarrow \Gamma + \Delta$
με $r_2 = K [B]$ και $K = 2 \text{ h}^{-1}$
- Πυκνότητα ρ σταθερή



Λύση

Το δοχείο του παραπάνω σχήματος είναι ένας αντιδραστήρας semi-batch, δηλαδή ο αντιδραστήρας έχει τροφοδοσία εισόδου αλλά δεν έχει έξοδο. Σε μία τέτοια περίπτωση, ο όγκος του διαλύματος αλλάζει με τον χρόνο, οπότε και υπάρχει όρος συσσώρευσης στο ισοζύγιο μάζας. Σε αυτή την περίπτωση όμως, ο όγκος δεν μπορεί να θεωρηθεί σταθερός και άρα δεν μπορεί να βγει από το διαφορικό του όρου της συσσώρευσης στο ισοζύγιο μάζας:

$$(\text{Συσσώρευση}) = (\text{Είσοδος}) - (\text{Έξοδος}) \pm (\text{Αντίδραση})$$

$$\rightarrow \frac{dn_i}{dt} = \dot{n}_{i,in} - \dot{n}_{i,out} \pm \dot{n}_{i,reaction}$$

$$\rightarrow \frac{d(V_t C_i)}{dt} = F_v C_{i,in} - F_v C_{i,out} \pm V_t r \quad (1)$$

Όπως είναι φανερό από την σχέση (1) (γενικό ισοζύγιο μάζας), πρέπει να βρεθεί μία σχέση η οποία θα συνδέσει τον όγκο του διαλύματος με τον χρόνο. Για τον λόγο αυτό, μπορούμε να εκμεταλλευτούμε το ολικό ισοζύγιο μάζας του διαλύματος:

$$\frac{dm}{dt} = \dot{m}_{in} - \cancel{\dot{m}_{out}} \rightarrow \frac{d(\rho V_t)}{dt} = \rho F_v$$

$$\xrightarrow{\rho=\text{σταθ}} \frac{dV_t}{dt} = F_v \rightarrow \int_{V_0}^{V_t} dV_t = \int_0^t F_v dt$$

$$\rightarrow V_t = V_0 + F_v t \quad (2)$$

Εφαρμόζουμε ισοζύγιο μάζας (σχέση (1)) για το συστατικό A:

$$\begin{aligned}\frac{d(V_t [A])}{dt} &= \cancel{F_v [A]_{in}} - \cancel{F_v [A]_{out}} \pm V_t r \\ \rightarrow \frac{d(V_t [A])}{dt} &= \pm V_t r \rightarrow \frac{d(V_t [A])}{dt} = -V_t r_2 \\ &\rightarrow \boxed{\frac{d(V_t [A])}{dt} = -V_t K [B]} \quad (3)\end{aligned}$$

Για να μπορέσει να επιλυθεί το ισοζύγιο του συστατικού A, είναι απαραίτητο να βρεθεί η σχέση που συνδέει την συγκέντρωση του συστατικού B με τον χρόνο. Για τον λόγο αυτό, εφαρμόζουμε ισοζύγιο μάζας για το συστατικό B:

$$\begin{aligned}\frac{d(V_t [B])}{dt} &= F_v [B]_{in} - \cancel{F_v [B]_{out}} \pm V_t r \\ &\rightarrow \boxed{\frac{d(V_t [B])}{dt} = F_v [B_0] - V_t K [B]}\end{aligned}$$

Για την επίλυση της παραπάνω σχέσης, εκμεταλλευόμαστε την βασική σχέση διαφορίσης:

$$\frac{d}{dt}(f(t) g(t)) = g(t) \frac{d(f(t))}{dt} + f(t) \frac{d(g(t))}{dt}$$

Συνεπώς:

$$\begin{aligned}[B] \frac{d(V_t)}{dt} + V_t \frac{d([B])}{dt} &= F_v [B_0] - V_t K [B] \\ \stackrel{(2)}{\rightarrow} [B] \frac{d(V_0 + F_v t)}{dt} + (V_0 + F_v t) \frac{d([B])}{dt} &= F_v [B_0] - (V_0 + F_v t) K [B] \\ \rightarrow [B] F_v + (V_0 + F_v t) \frac{d([B])}{dt} &= F_v [B_0] - (V_0 + F_v t) K [B]\end{aligned}$$

$$\rightarrow (V_0 + F_v t) \frac{d([B])}{dt} + (F_v + K V_0 + K F_v t)[B] = F_v [B_0]$$

$$\rightarrow \frac{d([B])}{dt} + \frac{(F_v + K V_0 + K F_v t)}{(V_0 + F_v t)} [B] = \frac{F_v [B_0]}{(V_0 + F_v t)}$$

$$\rightarrow \frac{d[B]}{dt} + \frac{2 \frac{m^3}{h} + 2h^{-1} \cdot 1 m^3 + 2 h^{-1} \cdot 2 \frac{m^3}{h} \cdot t}{1 m^3 + 2 \frac{m^3}{h} \cdot t} [B] = \frac{2 \frac{m^3}{h} \cdot 1M}{1 m^3 + 2 \frac{m^3}{h} \cdot t}$$

$$\rightarrow \frac{d[B]}{dt} + \frac{4 + 4t}{1 + 2t} [B] = \frac{2}{1 + 2t} \quad (4)$$

Η παραπάνω διαφορική εξίσωση είναι γραμμική πρώτης τάξης με γενική μορφή και γενική λύση:

$$\text{Γενική μορφή:} \quad \frac{dy}{dt} + p(t) y = q(t)$$

$$\text{Γενική λύση:} \quad y(t) = \exp\left(-\int p(t) dt\right) \cdot \left[\int q(t) \cdot \exp\left(\int p(t) dt\right) dt + C\right]$$

Συγκρίνοντας την εξίσωση (4) με την γενική μορφή μίας γραμμικής διαφορικής εξίσωσης πρώτης τάξης, έχουμε:

$$\left\{ \begin{array}{l} p(t) = \frac{4 + 4t}{1 + 2t} = \frac{2}{1 + 2t} + 2 \\ q(t) = \frac{2}{1 + 2t} \end{array} \right.$$

Επίσης, για ευκολία στις επόμενες πράξεις, υπολογίζουμε:

$$\int p(t) dt = \int \left(\frac{2}{1 + 2t} + 2 \right) dt = 2 \int \frac{1}{1 + 2t} dt + 2 \int dt$$

$$\rightarrow \int p(t) dt = 2 \cdot \frac{1}{2} \cdot \ln(1 + 2t) + 2t$$

$$\rightarrow \int p(t) dt = \ln(1 + 2t) + 2t$$

Εφαρμόζοντας την γενική λύση στην εξίσωση (4), έχουμε:

$$[B] = \exp\left(-\int p(t)dt\right) \cdot \left[\int q(t) \cdot \exp\left(\int p(t) dt\right) dt + C\right]$$

$$\rightarrow [B] = \exp(-(\ln(1 + 2t) + 2t)) \cdot \left[\int \frac{2}{1 + 2t} \cdot \exp(\ln(1 + 2t) + 2t) dt + C\right]$$

$$\rightarrow [B] = \exp(-(\ln(1 + 2t) + 2t)) \cdot [\exp(2t) + C]$$

$$\rightarrow [B] = \left(\frac{1}{1 + 2t} \exp(-2t)\right) \cdot [\exp(2t) + C]$$

$$\rightarrow [B] = \frac{1}{1 + 2t} + C \cdot \frac{\exp(-2t)}{1 + 2t} \quad (5)$$

Για να βρούμε την σταθερά ολοκλήρωσης, C, χρησιμοποιούμε την αρχική συνθήκη:

$$\text{Για } t = 0 \rightarrow [B] = 0$$

$$\rightarrow 0 = \frac{1}{1 + 0} + C \frac{\exp(0)}{1 + 0} \rightarrow 0 = 1 + C$$

$$\rightarrow C = -1$$

Συνεπώς, η σχέση (5) γίνεται:

$$\boxed{[B] = \frac{1 - \exp(-2t)}{1 + 2t}} \quad (6)$$

Έχοντας βρει την σχέση που συνδέει την συγκέντρωση του B με τον χρόνο, επιστρέφουμε στην εξίσωση (3):

$$\frac{d(V_t [A])}{dt} = -V_t K [B] \rightarrow [A] \frac{d(V_t)}{dt} + V_t \frac{d([A])}{dt} = -V_t K [B]$$

$$\rightarrow [A]F_v + (V_0 + F_v t) \frac{d([A])}{dt} = -(V_0 + F_v t) K [B]$$

$$\rightarrow \frac{d([A])}{dt} + \frac{F_v}{V_0 + F_v t} [A] = -K[B] \rightarrow \frac{d[A]}{dt} + \frac{2}{1 + 2t} [A] = -2 \frac{1 - \exp(-2t)}{1 + 2t}$$

$$\rightarrow \frac{d[A]}{dt} + \frac{2}{1 + 2t} [A] = \frac{2 \exp(-2t) - 2}{1 + 2t} \quad (7)$$

Η εξίσωση (7) είναι επίσης μία γραμμική διαφορική εξίσωση πρώτης τάξης και συγκρίνοντάς την με την γενική μορφή, έχουμε:

$$p(t) = \frac{2}{1 + 2t}$$

$$q(t) = \frac{2 \exp(-2t) - 2}{1 + 2t}$$

Επίσης, για ευκολία στις επόμενες πράξεις, υπολογίζουμε:

$$\int p(t) dt = \int \frac{2}{1 + 2t} dt = \ln(1 + 2t)$$

Εφαρμόζοντας την γενική λύση στην εξίσωση (7), έχουμε:

$$[A] = \exp(-\ln(1 + 2t)) \cdot \left[\int \frac{2 \exp(-2t) - 2}{1 + 2t} \cdot \exp(\ln(1 + 2t)) dt + C \right]$$

$$\rightarrow [A] = \frac{1}{1 + 2t} \cdot \left[2 \int (\exp(-2t) - 2) dt + C \right]$$

$$\rightarrow [A] = \frac{1}{1 + 2t} (-\exp(-2t) - 2t + C)$$

Για τον υπολογισμό της σταθεράς ολοκλήρωσης, C, χρησιμοποιούμε την αρχική συνθήκη:

$$\text{Για } t = 0 \rightarrow [A] = [A_0] = 1$$

$$\rightarrow 1 = \frac{1}{1+0}(-1-0+C) \rightarrow C = 2$$

Επομένως:

$$\boxed{[A] = \frac{-\exp(-2t) - 2t + 2}{1 + 2t}} \quad (8)$$

Η συγκέντρωση του A γίνεται ίση με το μηδέν για χρόνο:

$$(8) \rightarrow 0 = \frac{-\exp(-2t) - 2t + 2}{1 + 2t} \rightarrow -\exp(-2t) - 2t + 2 = 0$$

$$\rightarrow t = 0.921 \text{ h}$$

Σε αυτό το χρόνο, η συγκέντρωση του B θα είναι ίση με :

$$[B] = \frac{1 - \exp(-2 \cdot 0.921)}{1 + 2 \cdot 0.921} \rightarrow [B] = 0.296 \text{ M}$$

Για $t \geq 0.921 \text{ h}$, θα έχει καταναλωθεί όλο το A μέσα στον αντιδραστήρα, οπότε μέχρι την ολοκλήρωση της μίας ώρας, που είναι ο χρόνος για τον οποίο τροφοδοτείται B μέσα στον αντιδραστήρα, το B θα συσσωρεύεται.