



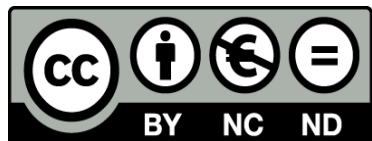
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

ΑΝΟΙΚΤΑ ακαδημαϊκά
μαθήματα ΠΠ

Εισαγωγή στη Χημική Μηχανική

Ενότητα 2: Ισοζύγια Μάζας Χημικών Συστατικών

Κωνσταντίνος Βαγενάς – Αλέξανδρος Κατσαούνης
Τμήμα Χημικών Μηχανικών



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο

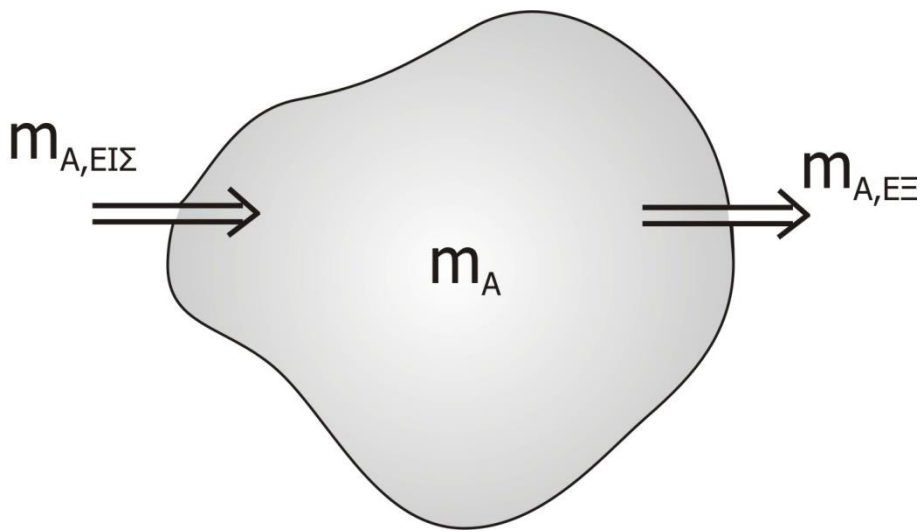


ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ & ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ & ΑΘΛΗΤΙΣΜΟΥ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΙΣΟΖΥΓΙΑ ΜΑΖΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ



Ισοζύγιο μάζας μιας χημικής ένωσης A ονομάζεται η εφαρμογή της αρχής διατήρησης της μάζας για την A μέσα σε ένα, τυχαίο αλλά συγκεκριμένο, όγκο ελέγχου.

$$m_A|_{t_2} = m_A|_{t_1} + m_{A,EI\Sigma}(t_1, t_2) - m_{A,E\Xi}(t_1, t_2) \pm m_{A,ANT}(t_1, t_2)$$

$$\Rightarrow \lim_{t_2 \rightarrow t_1} \frac{m_A|_{t_2} - m_A|_{t_1}}{t_2 - t_1} = \lim_{t_2 \rightarrow t_1} \frac{m_{A,EI\Sigma}(t_1, t_2)}{t_2 - t_1} - \lim_{t_2 \rightarrow t_1} \frac{m_{A,E\Xi}(t_1, t_2)}{t_2 - t_1} \pm \lim_{t_2 \rightarrow t_1} \frac{m_{A,ANT}(t_1, t_2)}{t_2 - t_1}$$

$$\Rightarrow \frac{dm_A}{dt} = \dot{m}_{A,EI\Sigma} - \dot{m}_{A,E\Xi} \pm \dot{m}_{A,ANT} \quad [\text{kg/s}] \text{ ή ισοδύναμα:}$$

$$\frac{dM_A}{dt} = \dot{M}_{A,EI\Sigma} - \dot{M}_{A,E\Xi} \pm \dot{M}_{A,ANT} \quad [\text{mol A/s}] \quad (1)$$

όπου: $\dot{m}_{A,EI\Sigma}, \dot{M}_{A,EI\Sigma}$: Μαζική ή γραμμομοριακή παροχή εισόδου A

$\dot{m}_{A,E\Xi}, \dot{M}_{A,E\Xi}$: Μαζική ή γραμμομοριακή παροχή εξόδου A

$\dot{m}_{A,ANT}, \dot{M}_{A,ANT}$: Μεταβολή μάζας ή γραμμομορίων A λόγω χημικής αντίδρασης

Η (1) μπορεί να γραφεί ισοδύναμα στην εξής πιο εύχρηστη μορφή:

$$\frac{d(V[A])}{dt} = F_{V,EΙΣ} [A]_{EΙΣ} - F_{V,EΞ} [A]_{EΞ} \pm r_A V \quad (2)$$

Για σταθερό όγκο V:

$$V \frac{d[A]}{dt} = F_{V,EΙΣ} [A]_{EΙΣ} - F_{V,EΞ} [A]_{EΞ} \pm r_A V \quad (3)$$

όπου: V : όγκος ελέγχου

[A] : Συγκέντρωση του A [mole A/V]

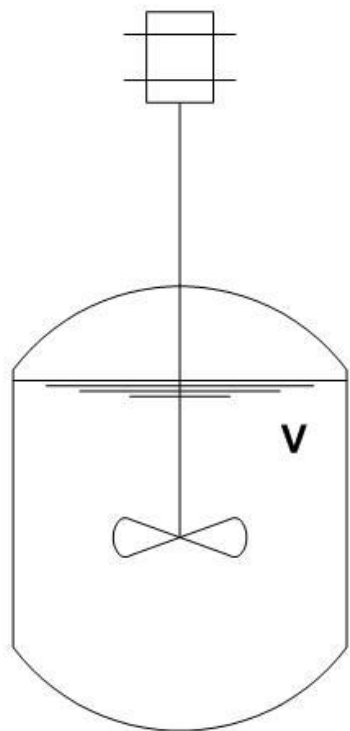
$F_{V,EΙΣ}$: Ογκομετρική παροχή εισόδου [v/s]

$F_{V,EΞ}$: Ογκομετρική παροχή εξόδου [v/s]

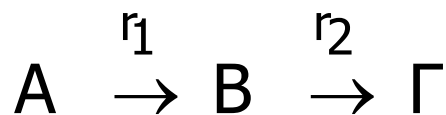
r_A : Ρυθμός αντίδρασης του A [-mole A/V·S]

Παραδείγματα Ισοζυγίου Μάζας σε Συστήματα με Χημική Αντίδραση

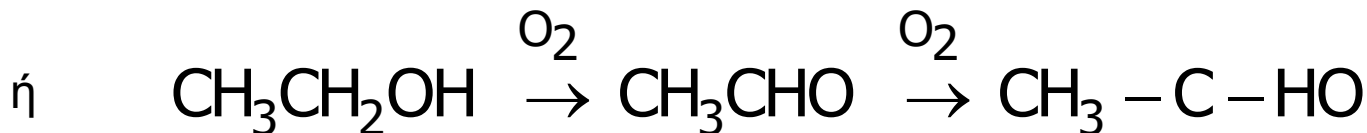
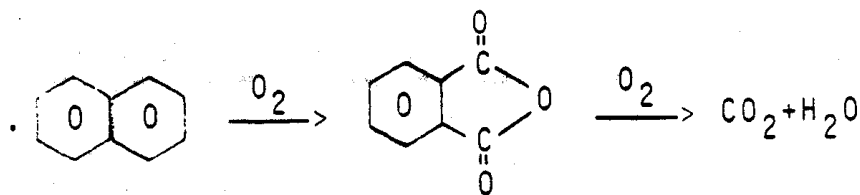
Επάλληλες αντιδράσεις



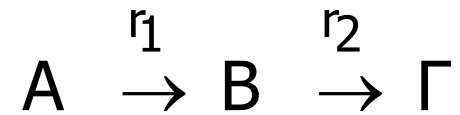
Έστω ένα κλειστό δοχείο (Αντιδραστήρας Διαλείποντος Έργου) που περιέχει αρχικά ($t=0$) μια χημική ένωση Α με αρχική συγκέντρωση $[A_0]$. Έστω ακόμα ότι στο δοχείο αυτό λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις:



π.χ.



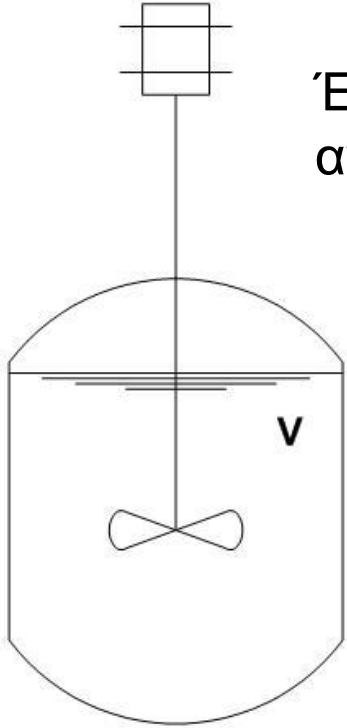
Επάλληλες αντιδράσεις



Έστω επίσης ότι οι ρυθμοί των δύο αντιδράσεων r_1 και r_2 δίνονται αντίστοιχα από τις σχέσεις:

$$r_1 = K_1[A] \quad (4)$$

$$r_2 = K_2[B] \quad (5) \quad \text{όπου } K_1 = 2 \text{ min}^{-1} \quad \text{και} \quad K_2 = 1 \text{ min}^{-1}$$



Ζητείται να βρεθεί πως θα μεταβληθούν οι συγκεντρώσεις $[A]$, $[B]$ και $[\Gamma]$ σαν συνάρτηση του χρόνου, και ποιος είναι ο άριστος χρόνος λειτουργίας t_A του χημικού αντιδραστήρα έτσι που να μεγιστοποιηθεί η απόδοση σε B.

Λύση: Ορίζουμε σαν όγκο ελέγχου τον όγκο V του δοχείου και γράφουμε ισοζύγια μάζας για τα τρία συστατικά A, B και Γ:

Γενικό Ισοζύγιο Μάζας (π.χ. για το συστατικό A):

$$\left\{ \begin{array}{c} \text{Ρυθμός Εισόδου} \\ \text{του A στον} \\ \text{όγκο ελέγχου} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{c} \text{Ρυθμός Εξόδου} \\ \text{του A από τον} \\ \text{όγκο ελέγχου} \end{array} \right\} \pm \left\{ \begin{array}{c} \text{Ρυθμός Αντίδρασης} \\ \text{του A στον} \\ \text{όγκο ελέγχου} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{c} \text{Ρυθμός Συσσώρευσης} \\ \text{του A στον} \\ \text{όγκο ελέγχου} \end{array} \right\}$$

Για το A : 0 - 0	$-r_1 V \quad [\text{mol/s}]$	$= V \frac{d[A]}{dt} \quad [\text{mol/s}]$
Για το B : 0 - 0	$-r_2 V + r_1 V$	$= V \frac{d[B]}{dt}$
Για το Γ : 0 - 0	$+r_2 V$	$= V \frac{d[\Gamma]}{dt}$

Αντικαθιστώντας τις εξισώσεις ρυθμού (4) και (5) στα παραπάνω ισοζύγια μάζας, παίρνουμε:

$\frac{d[A]}{dt} = -K_1[A]$	(6)
$\frac{d[B]}{dt} = K_1[A] - K_2[B]$	(7)
$\frac{d[\Gamma]}{dt} = K_2[B]$	(8)

Έχουμε επίσης τις εξής τρεις οριακές (ή αρχικές) συνθήκες που απαιτούνται για την λύση των διαφορικών εξισώσεων (6),(7) και (8):

Για	t=0	[A] = [A ₀]		(9)
»	t=0	[B] = 0		(10)
»	t=0	[Γ] = 0		(11)

Λύση της (6)

Η (6) μπορεί να γραφτεί ως:

$$\frac{d[A]}{[A]} = -K_1 dt \quad (12)$$

Η (12) υπάγεται στην απλούστερη κατηγορία διαφορικών εξισώσεων και λέγεται εξίσωση χωριζομένων μεταβλητών. Η λύση της βρίσκεται ευκολότατα ολοκληρώνοντας ταυτόχρονα και τα δύο μέλη. Οπότε έχουμε:

$$\ln[A] = -K_1 t + C \quad (13)$$

Αντικαθιστώντας την (9) στην (13) έχουμε:

$$\ln[A_0] = C \quad (14)$$

Τέλος αντικαθιστώντας την (14) στην (13) έχουμε:

$$\ln[A] - \ln[A_0] = -K_1 t \Rightarrow$$

$$\Rightarrow [A] = [A_0]e^{-K_1 t} \quad (15)$$

Λύση της (7)

Αντικαθιστούμε την (15) στην (7), οπότε η εξίσωση που προκύπτει περιέχει δύο μόνο μεταβλητές, την $[B]$ και τον t :

$$\frac{d[B]}{dt} = K_1[A_0]e^{-K_1t} - K_2[B] \quad (16)$$

Διαιρώντας με $[A_0]$, ορίζουμε $\frac{[B]}{[A_0]} \equiv y$, προκύπτει:

$$\frac{dy}{dt} + K_2y = K_1e^{-K_1t} \quad (17)$$

Η (17) είναι μια γραμμική διαφορική εξίσωση. Παρακάτω παρουσιάζεται η μέθοδος επίλυσης τέτοιων εξισώσεων.

ΕΠΙΛΥΣΗ ΓΡΑΜΜΙΚΩΝ ΔΙΑΦΟΡΙΚΩΝ ΕΞΙΣΩΣΕΩΝ

$$\frac{dy}{dt} + ay = f(t)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Γενική Λύση} \\ \text{Γραμμικής} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Γενική Λύση} \\ \text{Ομογενούς} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Ειδική Λύση} \\ \text{Γραμμικής} \end{array} \right\}$$

$$\mathbf{y}(t) = \mathbf{y}_1(t) + \mathbf{y}_2(t) \quad (18)$$

Παράδειγμα Γραμμικής Διαφορικής Εξίσωσης

$$\frac{dy}{dt} + K_2 y = K_1 e^{-K_1 t} \quad (17)$$

Ομογενής της (17)

$$\frac{dy}{dt} + K_2 y = 0 \quad (19)$$

$$(18) \Rightarrow \int \frac{dy}{y} = \int -K_2 dt \Rightarrow \ln y = -K_2 t + \ln c \Rightarrow y_1(t) = C e^{-K_2 t} \quad (20)$$

*Γενική λύση
της ομογενούς*

Εύρεση μιας Ειδικής Λύσης της Γραμμικής (17):

Αρκεί να βρούμε μια οποιαδήποτε συνάρτηση $y_2(t)$ που να επαληθεύει την (17) της μορφής:

$$y_2(t) = C(t) \cdot e^{-K_2 t} \quad (21)$$

Προκύπτει από
τη γενική λύση
της ομογενούς

Αρκεί λοιπόν να βρούμε για ποια συνάρτηση $C(t)$, η (21) είναι λύση της (17). Οπότε διαφορίζοντας την (21) έχουμε:

$$\frac{dy_2}{dt} = C(t) \cdot (-K_2) e^{-K_2 t} + \frac{dC(t)}{dt} e^{-K_2 t} \quad (22)$$

Την παραπάνω την αντικαθιστούμε στην (17). Έτσι έχουμε:

$$-K_2 C(t) e^{-K_2 t} + \frac{dC(t)}{dt} e^{-K_2 t} + K_2 C(t) e^{-K_2 t} = K_1 e^{-K_1 t} \quad (23)$$

Οπότε είμαστε σε θέση να βρούμε τη συνάρτηση $C(t)$

$$\begin{aligned}\frac{dC(t)}{dt} &= K_1 e^{(K_2 - K_1)t} \Rightarrow dC(t) = K_1 e^{(K_2 - K_1)t} dt \Rightarrow \int dC(t) = \int K_1 e^{(K_2 - K_1)t} dt \Rightarrow \\ C(t) &= \frac{K_1}{K_2 - K_1} e^{-K_1 t}\end{aligned}\quad (24)$$

Οπότε η $y_2(t)$ είναι η:

$$y_2(t) = \frac{K_1}{K_2 - K_1} e^{-K_1 t} \quad (25)$$

Τελικά προκύπτει με αντικατάσταση της (20) και της (25) στη (18) ότι:

$$\frac{[B]}{[A_0]} \equiv y = C e^{-K_2 t} + \frac{K_1}{K_2 - K_1} e^{-K_1 t} \quad (26)$$

Γενική
λύση της
γραμμικής

Όμως για $t=0 \Rightarrow [B] = 0$, οπότε η (26) γίνεται:

$$0 = C + \frac{K_1}{K_2 - K_1} \Rightarrow C = -\frac{K_1}{K_2 - K_1}$$

Τέλος με αντικατάσταση στην (26) προκύπτει ότι:

$$\frac{[B]}{[A_0]} = \frac{K_1}{K_2 - K_1} \left[e^{-K_1 t} - e^{-K_2 t} \right]$$

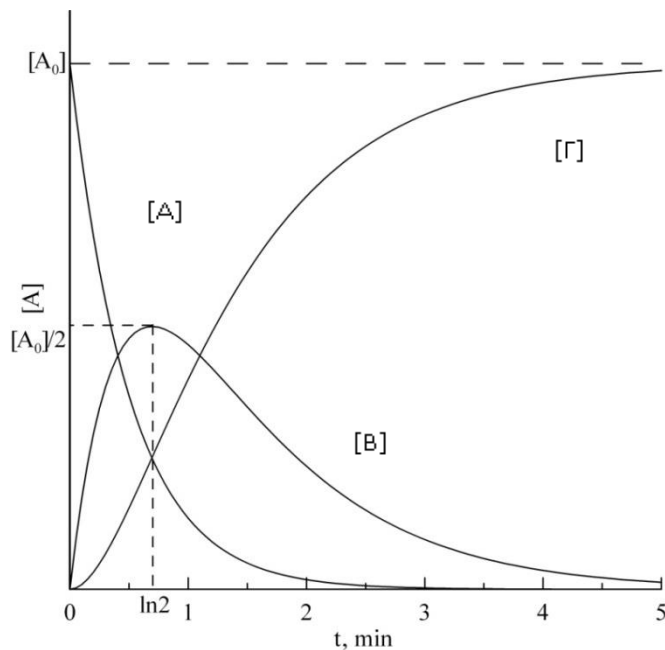
(27)

Όμως για $t=0 \Rightarrow [B] = 0$, οπότε η (26) γίνεται:

$$0 = C + \frac{K_1}{K_2 - K_1} \Rightarrow C = -\frac{K_1}{K_2 - K_1}$$

Τέλος με αντικατάσταση στην (26) προκύπτει ότι:

$$\frac{[B]}{[A_0]} = \frac{K_1}{K_2 - K_1} \left[e^{-K_1 t} - e^{-K_2 t} \right] \quad (27)$$



Η (27) παρουσιάζει μέγιστο το οποίο βρίσκουμε θέτοντας $\frac{d[B]}{dt} = 0$

$$\frac{d[B]}{dt} = 0 \Rightarrow -K_1 e^{-K_1 t_\Lambda} + K_2 e^{-K_2 t_\Lambda} = 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{K_1}{K_2} = e^{(K_1 - K_2)t_\Lambda} \Rightarrow \ln\left(\frac{K_1}{K_2}\right) = (K_1 - K_2)t_\Lambda \Rightarrow$$

$$\Rightarrow t_\Lambda = \frac{\ln(K_1 / K_2)}{K_1 - K_2}$$

Αντικαθιστώντας στην (27) προκύπτει:

$$\left(\frac{[B]}{[A_0]}\right)_{\text{MAX}} = \dots = \left(\frac{K_1}{K_2}\right)^{\frac{K_2}{K_2 - K_1}}$$

Λύση της (8)

$$\frac{d[A]}{dt} + \frac{d[B]}{dt} + \frac{d[\Gamma]}{dt} = 0 \Leftrightarrow \frac{d}{dt}([A] + [B] + [\Gamma]) = 0 \Leftrightarrow \quad (30)$$

$$\Leftrightarrow [A] + [B] + [\Gamma] = C'$$

- Για $t=0 \Rightarrow [A] + [B] + [\Gamma] = [A_0] \Rightarrow [\Gamma] = [A_0] - [A] - [B]$ (31)

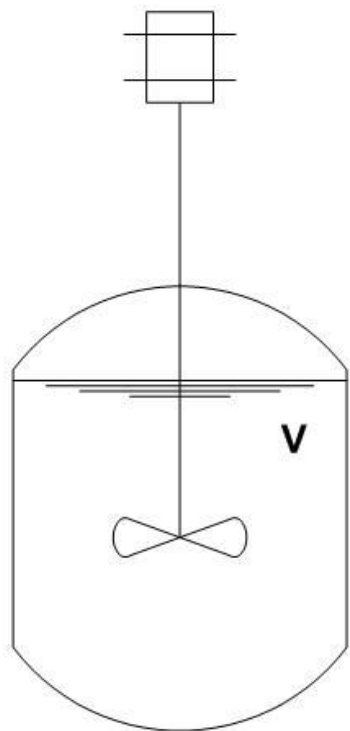
Με αντικατάσταση των (15), (27) βρίσκουμε:

$$\frac{[\Gamma]}{[A_0]} = 1 - e^{-K_1 t} - \frac{K_1}{K_2 - K_1} \left[e^{-K_1 t} - e^{-K_2 t} \right] \Rightarrow$$

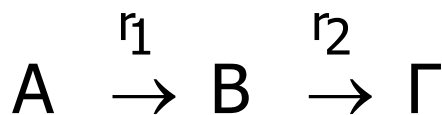
$$\Rightarrow \boxed{\frac{[\Gamma]}{[A_0]} = 1 - \frac{K_2}{K_2 - K_1} e^{-K_1 t} + \frac{K_1}{K_2 - K_1} e^{-K_2 t}} \quad (32)$$

Παραδείγματα Ισοζυγίου Μάζας σε Συστήματα με Χημική Αντίδραση

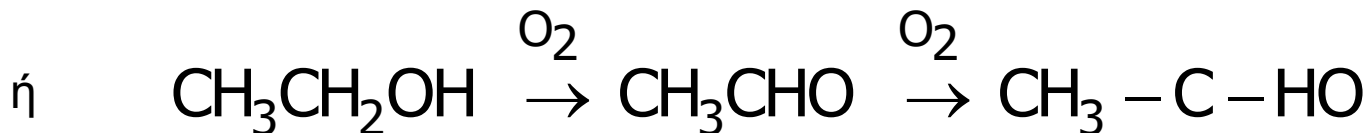
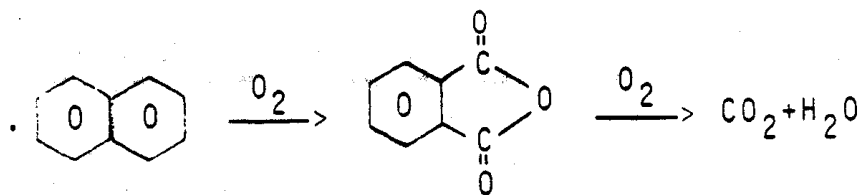
Επάλληλες αντιδράσεις



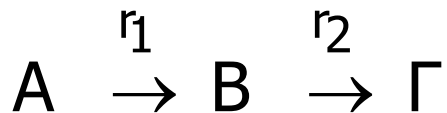
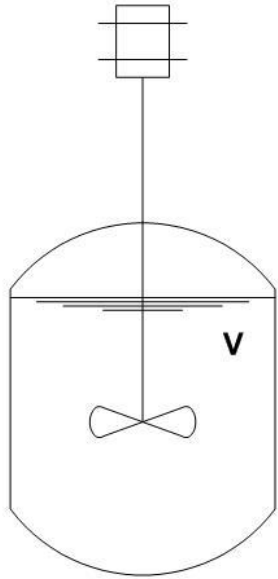
Έστω ένα κλειστό δοχείο (Αντιδραστήρας Διαλείποντος Έργου) που περιέχει αρχικά ($t=0$) μια χημική ένωση Α με αρχική συγκέντρωση $[A_0]$. Έστω ακόμα ότι στο δοχείο αυτό λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις:



π.χ.



$\frac{d[A]}{dt} = -K_1[A]$	(6)
$\frac{d[B]}{dt} = K_1[A] - K_2[B]$	(7)
$\frac{d[\Gamma]}{dt} = K_2[B]$	(8)

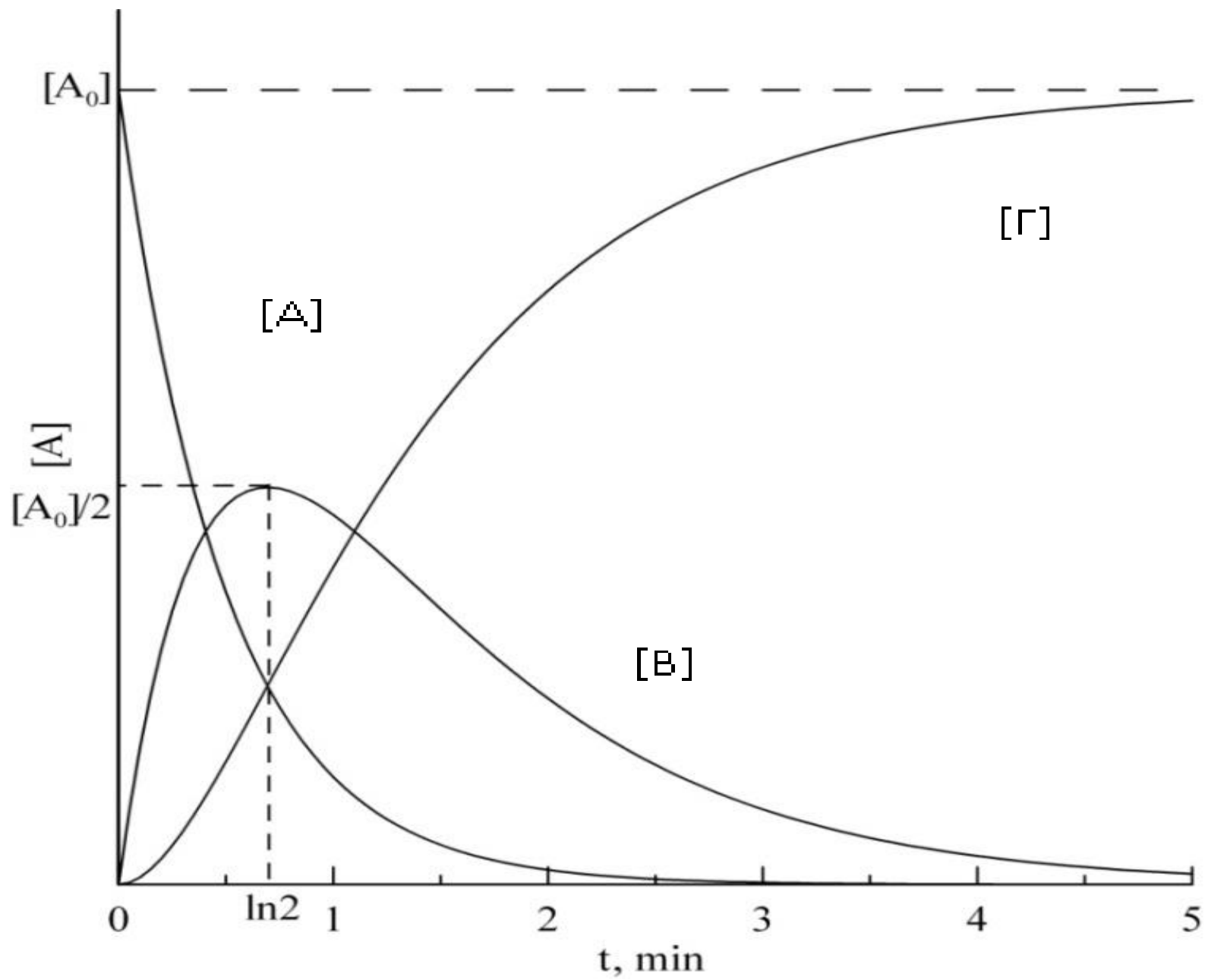


$$\frac{[A]}{[A_0]} = e^{-K_1 t}$$

$$\frac{[B]}{[A_0]} = \frac{K_1}{K_2 - K_1} \left[e^{-K_1 t} - e^{-K_2 t} \right]$$

$$\frac{[\Gamma]}{[A_0]} = 1 - e^{-K_1 t} - \frac{K_1}{K_2 - K_1} \left[e^{-K_1 t} - e^{-K_2 t} \right] \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{[\Gamma]}{[A_0]} = 1 - \frac{K_2}{K_2 - K_1} e^{-K_1 t} + \frac{K_1}{K_2 - K_1} e^{-K_2 t}$$



ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΟΝΙΜΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

Εξετάζοντας τις τρεις λύσεις (15), (27), (32) παρατηρούμε ότι για $t \rightarrow \infty$:

$$[A]_M \rightarrow 0$$

$$[B]_M \rightarrow 0$$

$$[\Gamma]_M \rightarrow [A_0]$$

$$\text{ΜΟΝΙΜΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ} \Leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} \frac{d[A]}{dt} = 0 \\ \frac{d[B]}{dt} = 0 \\ \frac{d[\Gamma]}{dt} = 0 \end{array} \right\} \Leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} [A]_M = 0 \\ [B]_M = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow [\Gamma]_M = [A_0]$$

Θα μπορούσαμε να βρούμε τη μόνιμη κατάσταση, απλώς εξετάζοντας τις (6), (7), (8), χωρίς να τις λύσουμε!

ΓΡΑΜΜΙΚΕΣ ΔΙΑΦΟΡΙΚΕΣ
ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΠΡΩΤΗΣ ΤΑΞΗΣ

$$\frac{dy}{dt} + P(t)y = Q(t)$$

ΓΕΝΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ ΕΠΙΛΥΣΗΣ

$$ye^{\int P dt} = \int Qe^{\int P dt} dt + c$$

Ο ΚΥΚΛΟΣ ΤΟΥ ΛΟΤΚΑ (1921)

Εφαρμογή στη Χημική Μηχανική, στη Βιολογία και στην Οικονομολογία.



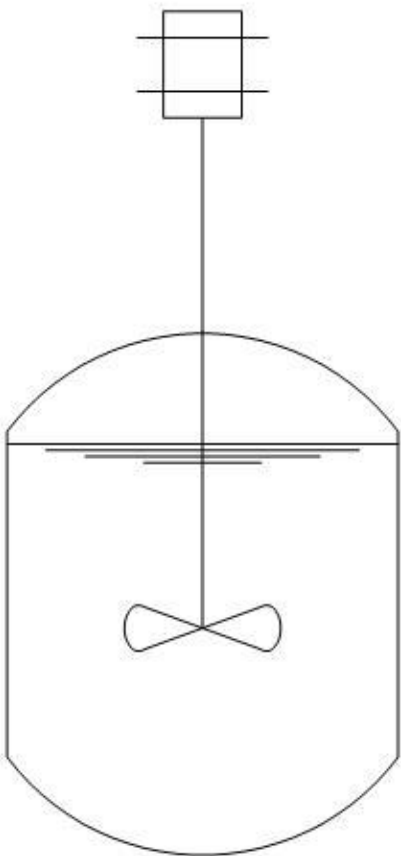
Alfred J. Lotka
(1880-1949)



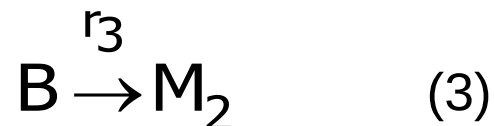
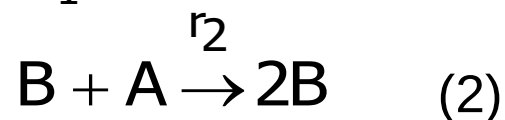
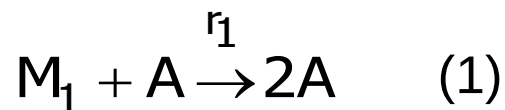
Vito Volterra
(1860-1940)

Ανέπτυξαν ένα μοντέλο για να περιγράψουν τη θήρευση, ενσωματώνοντας σε αυτό έναν πληθυσμό θηρευτή και θηράματος.

Ο ΚΥΚΛΟΣ ΤΟΥ ΛΟΤΚΑ ΣΕ ΣΥΣΤΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ



Έστω ένας Αντιδραστήρας διαλείποντος έργου μέσα στον οποίο λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις:



όπου το συστατικό M_1 βρίσκεται σε μεγάλη περίσσεια.

Οι ρυθμοί των τριών αντιδράσεων να μπορούν να γραφτούν αντίστοιχα:

$$r_1 = K_1 [A]$$

$$r_2 = K_2 [A] [B]$$

$$r_3 = K_3 [B]$$

Για να δώσουμε και αριθμητικές τιμές στις παραμέτρους του προβλήματος έστω ότι σε χρόνο $t=0$ έχουμε $[A_0]=1\text{mol/l}$, $[B_0]=0.25\text{mol/l}$ και έστω επίσης $K_1=K_3=K_2[A_0]=1\text{min}^{-1}$.

Ζητείται να βρεθεί πως μεταβάλλονται οι συγκεντρώσεις $[A]$ και $[B]$ σαν συνάρτηση του χρόνου.

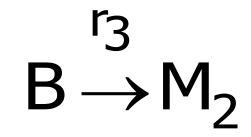
Λύση: Ορίζουμε σαν όγκο ελέγχου τον όγκο V του αντιδραστήρα και γράφουμε ισοζύγια μάζας για τα συστατικά A και B :

$$M_1 + A \xrightarrow{r_1} 2A$$

$$V \frac{d[A]}{dt} = K_1[A]V - K_2[A][B]V \quad (4)$$

$$B + A \xrightarrow{r_2} 2B$$

$$V \frac{d[B]}{dt} = K_2[A][B]V - K_3[B]V \quad (5)$$



Αδιαστατοποίηση των εξισώσεων του προτύπου

Στα περισσότερα προβλήματα Χημικής Μηχανικής είναι προτιμότερο να δουλεύουμε με αδιάστατες εξισώσεις, παρά με εξισώσεις που τα μέλη τους έχουν φυσικές διαστάσεις (π.χ. mol/s). Κάθε διαστατική εξίσωση μπορεί να γραφεί εύκολα σε αδιάστατη μορφή.

ΑΔΙΑΣΤΑΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΕΞΙΣΩΣΕΩΝ ΤΟΥ ΠΡΟΤΥΠΟΥ

Η διαδικασία θα φανεί από το παράδειγμα των (4) και (5): Μετά την προφανή απλοποίηση με το V , οι (4) και (5) έχουν διαστάσεις $[\text{mol/l}\cdot\text{s}]$. Για να τις κάνουμε λοιπόν αδιάστατες διαιρούμε τα μέλη τους με κάποια παράμετρο που να έχει τις ίδιες διαστάσεις $[\text{mol/l}\cdot\text{s}]$, όπως π.χ. η $K_1[A_0]$, οπότε προκύπτουν οι (6) και (7) που είναι ισοδύναμες των (4) και (5):

$$\frac{d([A]/[A_0])}{d(K_1 t)} = \frac{[A]}{[A_0]} - \frac{K_2[A_0]}{K_1} \cdot \frac{[A]}{[A_0]} \cdot \frac{[A]}{[A_0]} \quad (6)$$

$$\frac{d([B]/[A_0])}{d(K_1 t)} = \frac{K_2[A_0]}{K_1} \cdot \frac{[A]}{[A_0]} \cdot \frac{[B]}{[A_0]} - \frac{K_3}{K_1} \frac{[B]}{[A_0]} \quad (7)$$

Ορίζουμε τις μεταβλητές:

$C_A = [A] / [A_0]$: Αδιάστατη συγκέντρωση του A

$C_B = [B] / [A_0]$: Αδιάστατη συγκέντρωση του B

$\tau = K_1 t$: Αδιάστατος χρόνος

Επίσης συμφέρει να ορίσουμε τις αδιάστατες παραμέτρους:

$\varphi_1 = K_2 [A_0] / K_1$

$\varphi_2 = K_3 / K_1$

ΑΔΙΑΣΤΑΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΕΞΙΣΩΣΕΩΝ ΤΟΥ ΠΡΟΤΥΠΟΥ

Οπότε προκύπτει

$$\begin{cases} \frac{dC_A}{d\tau} = C_A - \phi_1 C_A C_B \end{cases} \quad (8)$$

$$\begin{cases} \frac{dC_B}{d\tau} = \phi_1 C_A C_B - \phi_2 C_B \end{cases} \quad (9)$$

Οι αρχικές συνθήκες του προβλήματος ($[A]=[A_0]$ και $[B]=[B_0]$ για $t=0$) γράφονται σε αδιάστατη μορφή $C_A=1$ και $C_B=[B_0]/[A_0]$ για $\tau=0$. Με τα αριθμητικά δεδομένα του προβλήματός μας έχουμε $[B_0]/[A_0]=1/4$, όπως επίσης $\phi_1=\phi_2=1$

Οπότε τελικά έχουμε να λύσουμε το εξής σύστημα:

Περιγράφουν τη
δυναμική συμπεριφορά
του χημικού
αντιδραστήρα

$$\begin{cases} \frac{dC_A}{d\tau} = C_A - C_A C_B \\ \frac{dC_B}{d\tau} = C_A C_B - C_B \end{cases} \quad (10)$$

Αρχικές Συνθήκες

$$\begin{aligned} C_A &= 1 \\ C_B &= 0.25 \\ \tau &= 0 \end{aligned} \quad (11)$$

Εύρεση μόνιμης κατάστασης

$$\frac{dC_A}{d\tau} = \frac{dC_B}{d\tau} = 0$$

Μόνιμη κατάσταση $\left. \begin{array}{l} C_A(1 - C_B) = 0 \\ C_B(C_A - 1) = 0 \end{array} \right\}$ οπότε: (12)

$$\left. \begin{array}{l} C_A = C_B = 0 \\ C_A = C_B = 1 \end{array} \right\} \boxed{\text{Το σύστημά μας έχει δύο δυνατές μόνιμες καταστάσεις}}$$

ΕΥΡΕΣΗ ΤΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ

Απαλείφουμε το χρόνο διαιρώντας κατά μέλη τις (10) και (11):

$$\frac{dC_A}{C_A(1-C_B)} = \frac{dC_B}{C_B(C_A-1)} \Leftrightarrow \frac{(C_A-1)}{C_A} dC_A = \frac{(1-C_B)}{C_B} dC_B \quad (12)$$

Από την (12) προκύπτει με ολοκλήρωση:

$$C_A - \ln C_A = -C_B + \ln C_B + C \quad (13)$$

Η σταθερά ολοκλήρωσης C βρίσκεται αμέσως από την οριακή συνθήκη $C_B=1/4$ για $C_A=1$:

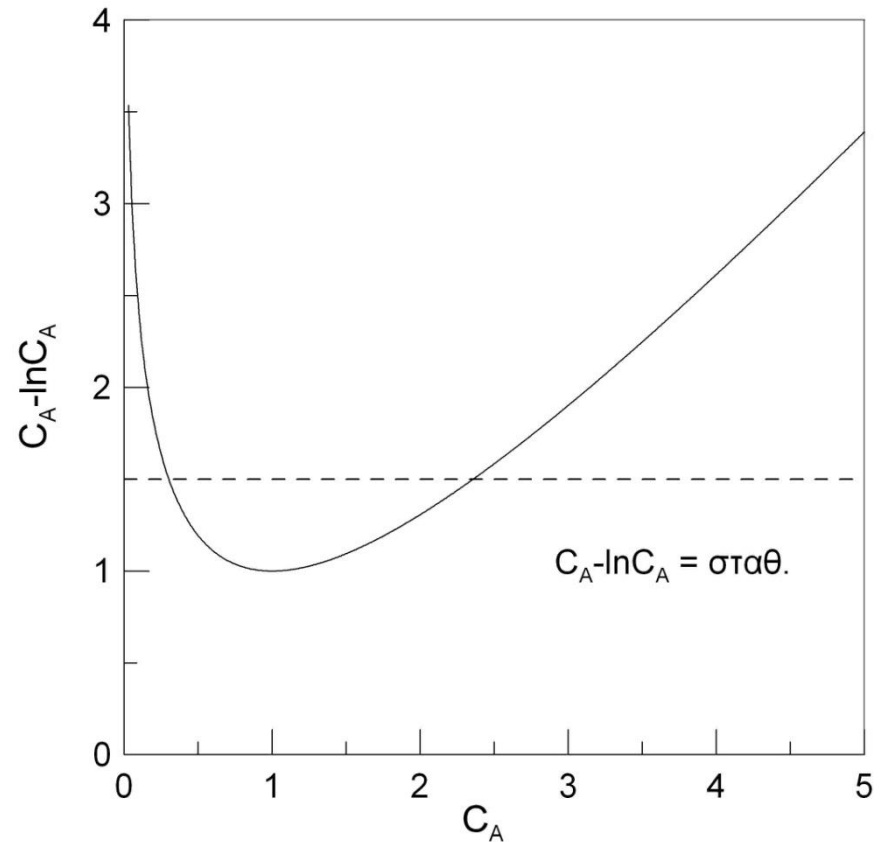
$$C = \frac{5}{4} + \ln 4 \approx 2.636 \quad (14)$$

ΓΡΑΦΙΚΗ ΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΤΗΣ $C_A - \ln C_A$.

$$C = \frac{5}{4} + \ln 4 \approx 2.636 \quad (14)$$

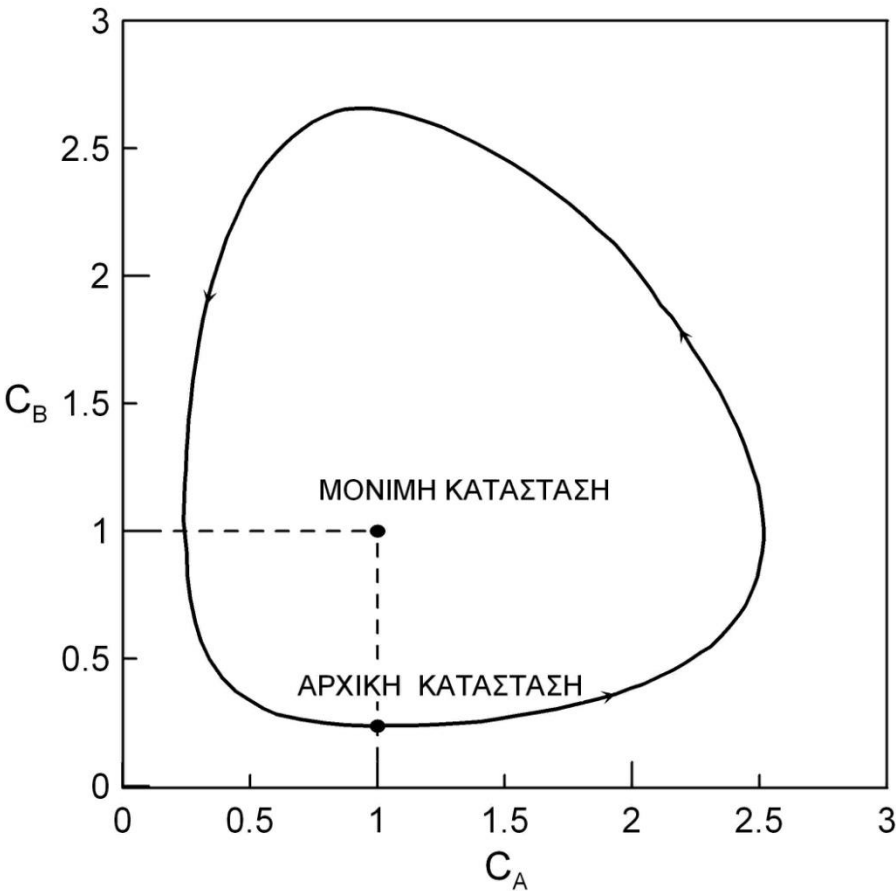
Δίνουμε στο C_B τυχαίες τιμές και ακολούθως προσδιορίζουμε τις αντίστοιχες τιμές του C_A λύνοντας την εξίσωση **$C_A - \ln C_A = \text{σταθερά}$ (15)** είτε γραφικά είτε με δοκιμή και σφάλμα.

Ανάλογα με την τιμή της σταθεράς, η (15) έχει δύο ή μία ή καμία ρίζα.



Από την (15) και το προηγούμενο σχήμα προκύπτουν οι τιμές για το C_A και το C_B

C_A		$C_B - \ln C_B$	C_B	
0,25	2,58	1	1	
0,30	2,34	1,14	0,56	1,6
0,40	2,02	1,323	0,40	2,02
0,50	1,76	1,443	0,34	2,26
0,60	1,55	1,526	0,29	2,40
0,70	1,38	1,576	0,27	2,49
0,80	1,23	1,613	0,26	2,55
0,90	1,1	1,631	0,25	2,57
1		1,636	0,25	2,59



- Η τροχιά που ακολουθούν οι C_A, C_B στο χρόνο δεν περιέχει καμία από τις δύο μόνιμες καταστάσεις του συστήματος ($C_A=C_B=0$ ή $C_A=C_B=1$).
- Το σύστημα ξεκινώντας από το σημείο $(1, 1/4)$ θα κινείται συνεχώς πάνω στην κλειστή καμπύλη του προηγούμενου σχήματος, χωρίς ποτέ οι C_A, C_B να φθάνουν σε κάποια μόνιμη, σταθερή τιμή.
- Το σύστημα εμφανίζει περιοδικότητα στο χρόνο: Οι C_A και C_B θα αυξομειώνονται αενάως, αρκεί βέβαια κατά καιρούς να προσθέτουμε κάποια ποσότητα M_1 στον αντιδραστήρα, έτσι που το M_1 να παραμένει σε περίσσεια σύμφωνα με την παραδοχή μας.

ΦΟΡΑ ΤΡΟΧΙΑΣ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ

Δεξιόστροφη ή αριστερόστροφη?

Για να διαπιστώσουμε αν το σύστημα διαγράφει την τροχιά του σχήματος δεξιόστροφα ή αριστερόστροφα, αρκεί να εξετάσουμε τα πρόσημα των $\frac{dC_A}{d\tau}$, $\frac{dC_B}{d\tau}$ σε ένα οποιοδήποτε σημείο της τροχιάς.

π.χ. για το $(1, 1/4)$ αντικαθιστούμε στις (10), (11), οπότε έχουμε:

$$\frac{dC_A}{d\tau} = 1 - \frac{1}{4} > 0$$

$$\frac{dC_B}{d\tau} = \frac{1}{4} - \frac{1}{4} = 0$$

Οπότε στο $(1, 1/4)$, το C_A τείνει να αυξηθεί με το χρόνο, συνεπώς το σύστημα κινείται πάνω στην κλειστή καμπύλη αριστερόστροφα.

ΕΥΡΕΣΗ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΩΝ $C_A(\tau)$ ΚΑΙ $C_B(\tau)$

Πρώτα παραγωγίζουμε την (10)

$$\frac{d^2 C_A}{d\tau^2} = \frac{dC_A}{d\tau} - C_A \frac{dC_B}{d\tau} - C_B \frac{dC_A}{d\tau} \quad (16)$$

Ύστερα απαλείφουμε το C_B χρησιμοποιώντας την (10) και το $\frac{dC_B}{d\tau}$ χρησιμοποιώντας την (10) και την (11).

Οπότε προκύπτει τελικά:

$$\frac{d^2 C_A}{d\tau^2} - \frac{1}{C_A} \left(\frac{dC_A}{d\tau} \right)^2 + (1 - C_A) \frac{dC_A}{d\tau} + C_A (C_A - 1) = 0 \quad (17)$$

με αρχικές συνθήκες:
$$\begin{cases} C_A = 1 \\ \frac{dC_A}{d\tau} = \frac{3}{4} \end{cases}$$

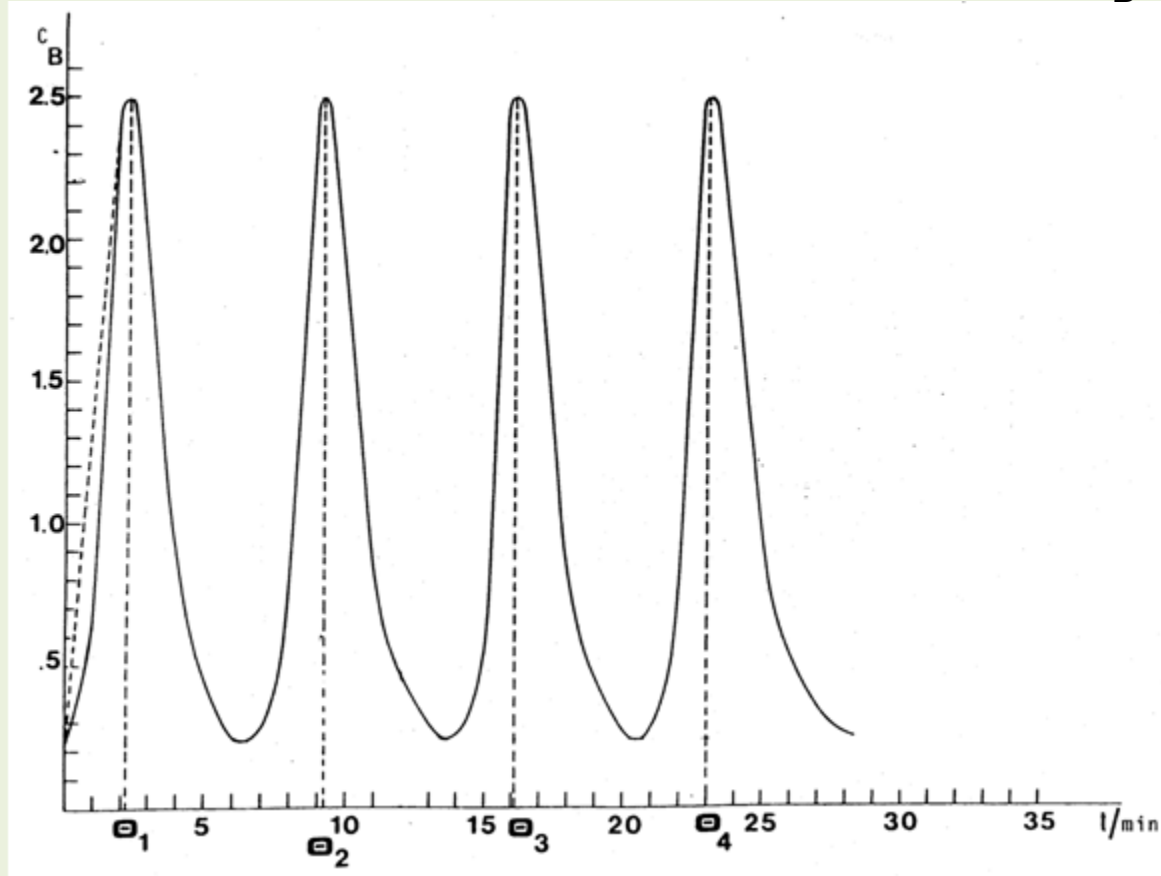
ΜΗ ΓΡΑΜΜΙΚΗ
ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΕΞΙΣΩΣΗ
ΔΕΥΤΕΡΗΣ ΤΑΞΗΣ
Μπορεί να λυθεί αριθμητικά
με τη βοήθεια Η/Υ

(18)

Πρόγραμμα που ολοκληρώνει τις (10), (11), που είναι ισοδύναμες με την (17) με τη μέθοδο Euler.

```
DT = 0.01
CA = 1.
CB = 0.25
T = 0.0
DO 10 I = 1, 500
CA=CA+(CA-CA*CB)*DT
CB=CB+(CA*CB-CB)*DT
T=T+DT
WRITE (6,99) CA, CB, T
99  FORMAT(5X, 3(F10.5,3X))
10  CONTINUE
STOP
END
```

Η ΛΥΣΗ ΤΗΣ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΗΣ ΕΞΙΣΩΣΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ C_B



η περίοδος της ταλάντωσης είναι λιγότερη από 7 min,
γύρω στα $2\pi \text{ min}^{-1}$

ΓΡΑΜΜΙΚΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΕΞΙΣΩΣΕΩΝ

Ορίζουμε δύο καινούργιες μεταβλητές δC_A , δC_B από:

$$C_A = C_A^o + \delta C_A \quad (19)$$

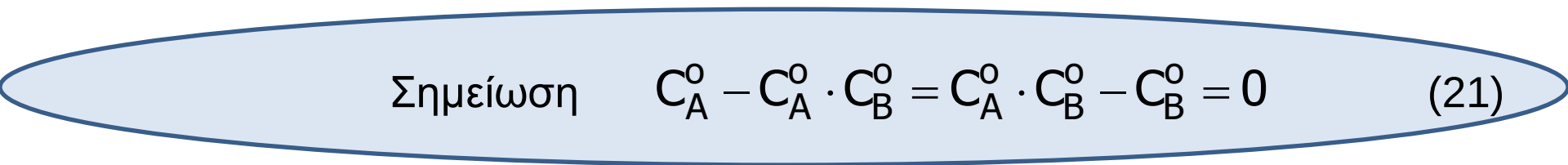
$$C_B = C_B^o + \delta C_B \quad (20)$$

όπου (C_A^o, C_B^o) είναι μια μόνιμη κατάσταση του συστήματος.

Μπορούμε έπειτα να αντικαταστήσουμε τις (19) και (20) στις (10) και (11) ώστε να έχουμε:

$$\frac{d(\delta C_A)}{d\tau} = C_A^o - C_A^o \cdot C_B^o + (1 - C_B^o) \cdot \delta C_A - C_A^o \cdot \delta C_B + \delta C_A \cdot \delta C_B$$

$$\frac{d(\delta C_B)}{d\tau} = C_A^o \cdot C_B^o - C_B^o + C_B^o \cdot \delta C_A + (C_A^o - 1) \cdot \delta C_B + \delta C_A \cdot \delta C_B$$



Σημείωση $C_A^o - C_A^o \cdot C_B^o = C_A^o \cdot C_B^o - C_B^o = 0 \quad (21)$

Θεωρούμε ότι τα δC_A , δC_B έχουν μικρή τιμή, έτσι ώστε το $\delta C_A \cdot \delta C_B$ να είναι αμελητέο σε σύγκριση με τους όρους δC_A και δC_B . Έτσι έχουμε:

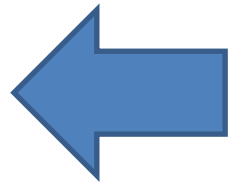
$$\frac{d(\delta C_A)}{d\tau} = (1 - C_B^0) \cdot \delta C_A - C_A^0 \cdot \delta C_B^0 \tag{22}$$

$$\frac{d(\delta C_B)}{d\tau} = C_B^0 \cdot \delta C_A + (C_A^0 - 1) \cdot \delta C_B \tag{23}$$

Οι εξισώσεις (22) και (23) είναι γραμμικές αν τις συγκρίνουμε με τις μη γραμμικές εξισώσεις (10) και (11).

ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ ΓΡΑΜΜΙΚΗΣ ΕΥΣΤΑΘΕΙΑΣ

$$\begin{vmatrix} 1 - C_B^0 & -C_A^0 \\ C_B^0 & (C_A^0 - 1) \end{vmatrix}$$



Θεώρημα

Η μόνιμη κατάσταση (C_A^0, C_B^0) θα είναι ευσταθής όταν το πραγματικό μέρος των ιδιοτιμών της ορίζουσας είναι αρνητικό.

Παράδειγμα 1:

Θεωρούμε τη μόνιμη κατάσταση (0,0). Οπότε έχουμε:

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}$$

Για να βρούμε τις ιδιοτιμές:

$$\begin{vmatrix} 1-\lambda & 0 \\ 0 & -1-\lambda \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow (1-\lambda)(1+\lambda) = 0 \Rightarrow \lambda_1 = 1, \lambda_2 = -1$$

Οπότε η μόνιμη κατάσταση είναι ασταθής.

Παράδειγμα 2:

Θεωρούμε τη μόνιμη κατάσταση (1,1)

$$\begin{vmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix} \Rightarrow \begin{vmatrix} 0-\lambda & -1 \\ 1 & 0-\lambda \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow \lambda^2 + 1 = 0 \Rightarrow \lambda_1 = i \quad \lambda_2 = -i$$

Εδώ η μόνιμη κατάσταση είναι γνησίως περιοδική

Στο παράδειγμα 1 η λύση των εξισώσεων (22) και (23) (με συνθήκες: $\tau=0$, $\delta C_A=\varepsilon$, $\delta C_B=\varepsilon$) είναι:

$$\delta C_A = \varepsilon \cdot e^{\tau}$$

$$\delta C_B = \varepsilon \cdot e^{-\tau}$$

έτσι, όταν $\tau \rightarrow \infty$ τότε $\delta C_A \rightarrow \infty$ και η μόνιμη κατάσταση είναι ασταθής.

Στο παράδειγμα 2 η λύση των εξισώσεων (E59) και (E60) (με συνθήκες: $\tau=0$, $\delta C_A=\varepsilon$, $\delta C_B=0$) είναι:

$$\delta C_A = \varepsilon \cdot \eta\mu(\tau)$$

$$\delta C_B = \varepsilon \cdot \sigma\upsilon\nu(\tau)$$

Περίοδος: $2\pi \text{ min} = 6,28 \text{ min}$

Πολύ κοντά στο αποτέλεσμα της
αριθμητικής ολοκλήρωσης

ΕΠΑΝΑΛΗΨΗ ΒΑΣΙΚΩΝ ΣΧΕΣΕΩΝ ΔΙΑΦΟΡΙΣΗΣ – ΟΛΟΚΛΗΡΩΣΗΣ

ΔΙΑΦΟΡΙΣΗ

$$(C)' = 0 \quad \Leftrightarrow \quad dC = 0 \cdot dX$$

$$(X)' = 1 \quad \Leftrightarrow \quad d(X) = 1dX$$

$$(X^2)' = 2X \quad \Leftrightarrow \quad d(X^2) = 2XdX$$

$$(X^V)' = vX^{V-1} \quad \Leftrightarrow \quad d(X^V) = vX^{V-1}dX$$

$$(e^X)' = e^X \quad \Leftrightarrow \quad d(e^X) = e^X dX$$

$$(\ln X)' = \frac{1}{X} \quad \Leftrightarrow \quad d(\ln X) = \frac{1}{X} dX$$

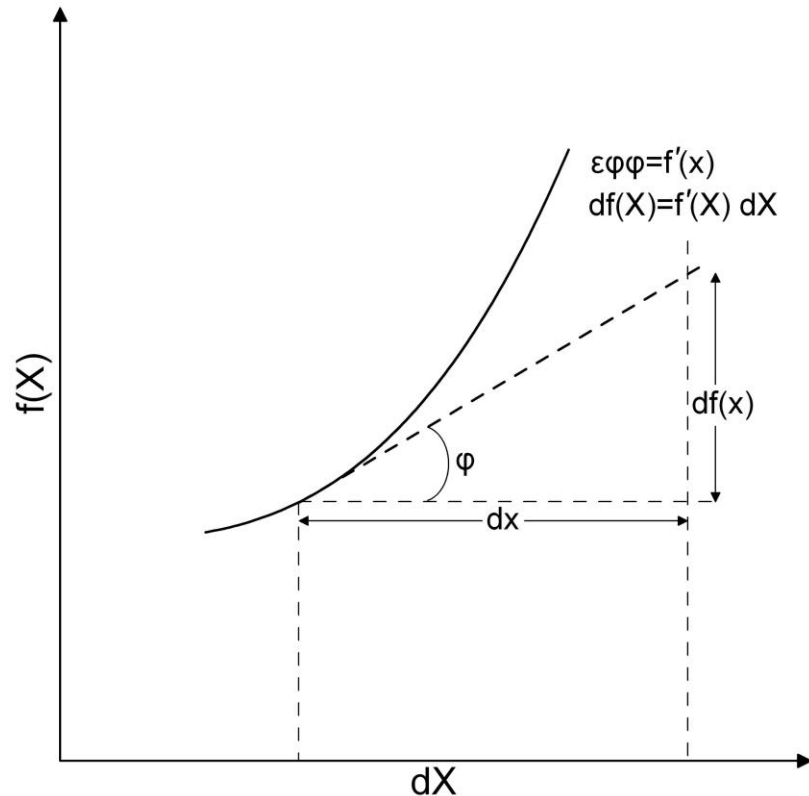
$$(\eta\mu X)' = \sigma\upsilon\nu X \Leftrightarrow d(\eta\mu X) = \sigma\upsilon\nu X \cdot dX$$

$$(\sigma\upsilon\nu X)' = -(\eta\mu X) \Leftrightarrow d(\sigma\upsilon\nu X) = -(\eta\mu X)dX$$

$$(\epsilon\phi X)' = \frac{1}{\sigma\upsilon\nu^2 X} \Leftrightarrow d(\epsilon\phi X) = \frac{1}{\sigma\upsilon\nu^2 X} dX$$

$$[f(X) \cdot g(X)]' = f'(X) \cdot g(X) + f(X) \cdot g'(X) \Leftrightarrow d[f(X) \cdot g(X)] = [f'(X)g(X) + f(X)g'(X)]dX$$

$$\left[\frac{f(X)}{g(X)} \right]' = \frac{g(X)f'(X) - g'(X) \cdot f(X)}{g^2(X)} \Leftrightarrow d\left[\frac{f(X)}{g(X)} \right] = \frac{g(X)f'(X) - g'(X)f(X)}{g^2(X)} dX$$



Οι αντίστοιχες εξισώσεις ολοκλήρωσης

$$\int 0dX = C$$

$$\int 1dX = X+C$$

$$\int XdX = \frac{X^2}{2} + C$$

$$\int X^V dX = \frac{X^{V+1}}{V+1} + C \quad V \neq -1$$

$$\int X^{-1}dX = \int \frac{dX}{X} = \ln X + C$$

$$\int e^X dX = e^X + C$$

$$\int \sin X dX = -\cos X + C \quad \int \frac{1}{\sin^2 X} dX = -\cot X + C$$

Τέλος Ενότητας

Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στα πλαίσια του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Πατρών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο τη αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ & ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ & ΑΘΛΗΤΙΣΜΟΥ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



Σημείωμα Ιστορικού Εκδόσεων Έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0.0.



Σημείωμα Αναφοράς

- Copyright Πανεπιστήμιο Πατρών. Καθηγητής, Κωνσταντίνος Βαγενάς
«ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΧΗΜΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ». Έκδοση: Πάτρα 2013.

Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση:

<https://eclass.upatras.gr/courses/CMNG2141/>

*Όλα τα διαγράμματα είναι κατασκευασμένα από την ομάδα του μαθήματος,
εκτός αν αναφέρεται διαφορετικά.*



Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά Δημιουργού- Μη Εμπορική Χρήση- Όχι Παράγωγα Έργα 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:

- που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
- που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
- που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο

Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.