

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

ΣΤΗ ΧΗΜΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ

Κώστας Βαγενάς
Καθηγητής

ΠΑΤΡΑ 2019

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το βιβλίο αυτό καλύπτει τα βασικά σημεία της ύλης του μαθήματος της Εισαγωγής στη Χημική Μηχανική και αποτελεί συνέχεια των σχετικών Σημειώσεων που πρωτοσυνέγραψα για τους φοιτητές μας το 1982. Οι σημειώσεις εκείνες είχαν βασιστεί σε αρκετά σημεία στην προηγούμενη δουλειά του ειδικού επιστήμονα του Τμήματος Γ. Ανδρουτσόπουλου και επίσης σε σημαντικό βαθμό στη δουλειά του τότε Β' ετή φοιτητή του Τμήματος Ν. Θεοφιλόπουλου, τον οποίο ευχαριστώ θερμά. Ελπίζω πως οι νέοι φοιτητές μας θα βρουν το βιβλίο αυτό χρήσιμο για το μάθημα της Εισαγωγής στη Χημική Μηχανική.

Θερμές ευχαριστίες εκφράζω στην κα. Ντάνα Μαυρίλα και στην κα. Χρυσούλα Πιλίση για την επιμελή δακτυλογράφηση του κειμένου.

Πολλές ευχαριστίες εκφράζω επίσης στους κα. Νικολέτα Στρατάκη, κ. Σωτήρη Αγγελόπουλο και κα. Ελένη Βλάσση για την κατά καιρούς επιμελή διόρθωση του κειμένου, καθώς και στους τότε μεταπτυχιακούς φοιτητές του Τμήματος κ. Δημήτρη Τσιπλακίδη και κα. Στέλλα Μπαλωμένου για την επιμέλεια των περισσότερων σχημάτων.

Τέλος ευχαριστώ θερμά τον νέο συνάδελφο κ. Αλέξανδρο Κατσαούνη για την συνολική επιμέλεια του κειμένου.

ΚΩΣΤΑΣ Γ. ΒΑΓΕΝΑΣ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

- A.** Ορισμός της Επιστήμης του Χημικού Μηχανικού
- B.** Δραστηριότητες των Χημικών Μηχανικών στην Ελλάδα
- Γ.** Επισκόπηση ενός διαγράμματος ροής μιας Χημικής Βιομηχανίας. Σχέση των λειτουργικών μονάδων της Βιομηχανίας με μαθήματα του Προγράμματος Σπουδών.
- Δ.**
 - 1.** Η έννοια του Προτύπου. Πηγές εξισώσεων του Προτύπου.
 - 2.** Εξισώσεις διατήρησης μάζας, ενέργειας και ορμής.
 - 3.** Η έννοια και χρησιμότητα των καταστατικών εξισώσεων. Ολοκληρωματική και διαφορική μέθοδος επεξεργασίας πειραματικών μετρήσεων.
 - 4.** Η έννοια της Κλιμάκωσης Μεγέθους.
- Ε.** Ισοζύγια μάζας χημικών συστατικών σε απλούς χημικούς αντιδραστήρες.
- ΣΤ.** Διαστατική Ανάλυση. Βασικοί αδιάστατοι αριθμοί.
Εφαρμογές στην εύρεση καταστατικών εξισώσεων.
- Ζ.** Καταστατικές εξισώσεις Πραγματικών Αερίων.
- Η.** Εφαρμογές Ισοζυγίων μάζας στη μελέτη της δυναμικής συμπεριφοράς συστημάτων. Η έννοια της γραμμικοποίησης. Η έννοια της κατανομής χρόνων παραμονής.

A. Η ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΤΟΥ ΧΗΜΙΚΟΥ ΜΗΧΑΝΙΚΟΥ

Η Χημική Μηχανική γεννήθηκε σαν ξεχωριστός κλάδος της Επιστήμης στις αρχές του αιώνα μας όταν έγινε φανερό πως οι γνώσεις της Χημείας δεν αρκούσαν μόνες τους για το σχεδιασμό και τη λειτουργία βιομηχανικών μονάδων μεγάλης κλίμακας. Σαν αντικείμενο της Χημικής Μηχανικής μπορεί να οριστεί γενικά η δημιουργική εφαρμογή των αρχών των χημικών, φυσικών, μαθηματικών και τεχνικών επιστημών στις διεργασίες φυσικού και χημικού μετασχηματισμού της ύλης από τη μορφή της πρώτης ύλης στη μορφή του τελικού προϊόντος. Ο Χημικός Μηχανικός πρέπει να έχει τις απαραίτητες γνώσεις τόσο για τον σχεδιασμό και υπολογισμό, όσο και για τη λειτουργία των εγκαταστάσεων μέσα στις οποίες τελούνται οι διεργασίες αυτές στη χημική βιομηχανία, έτσι που να επιτυγχάνεται το μέγιστο δυνατό τεχνικό, οικονομικό και κοινωνικό όφελος. Οι σύγχρονες ανάγκες απαιτούν από το Χημικό Μηχανικό να επιδιώκει στο έργο του τη μέγιστη εξοικονόμηση ενέργειας και κυρίως, την προστασία του περιβάλλοντος.

Έργο του Χημικού Μηχανικού είναι διεθνώς:

- I. Η μελέτη, σχεδιασμός και κατασκευή χημικών εγκαταστάσεων.
- II. Η λειτουργία και τεχνική εξυπηρέτηση χημικών εγκαταστάσεων.
- III. Η έρευνα, ανάπτυξη και βελτίωση προϊόντων, μεθόδων και εγκαταστάσεων.
- IV. Ο έλεγχος και διάθεση των παραγομένων προϊόντων και υλικών.
- V. Η μελέτη, σχεδιασμός και λειτουργία εγκαταστάσεων καθαρισμού υγρών και αερίων αποβλήτων για την προστασία του περιβάλλοντος.

B. ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ

Όπως είναι φανερό και από τον ακόλουθο Πίνακα δεν έχει δοθεί μέχρι σήμερα στον Έλληνα Χημικό Μηχανικό η δυνατότητα να ασχοληθεί ουσιαστικά με τρεις από τις πέντε πάρα πάνω δραστηριότητες, δηλαδή τις I, III και V. Τούτο οφείλεται βασικά στην ανορθόδοξη και περιορισμένη ανάπτυξη της ελληνικής χημικής βιομηχανίας που βασίστηκε και βασίζεται σχεδόν αποκλειστικά στην εισαγωγή της τεχνολογίας (know-how) από το εξωτερικό. Όλες σχεδόν οι σημαντικές μονάδες χημικής βιομηχανίας της Ελλάδας έχουν σχεδιαστεί, μελετηθεί και κατασκευαστεί από ξένους οίκους και εταιρείες. Τούτο, πέρα από το τεράστιο πρόβλημα τεχνολογικής και οικονομικής εξάρτησης που επιφέρει στη χώρα μας, έχει αρχίσει να δημιουργεί τα τελευταία χρόνια και σημαντική αύξηση του ποσοστού ανεργίας ανάμεσα στους Έλληνες Χημικούς Μηχανικούς. Το ποσοστό ανεργίας ήδη ξεπερνά το 10% και θα εξακολουθήσει να αυξάνεται αν δε γίνουν μαζικές επενδύσεις στον Τομέα της Χημικής Βιομηχανίας και αν δε δοθεί στους Έλληνες Χημικούς Μηχανικούς η ουσιαστική δυνατότητα να ασχοληθούν με τους ανωτέρω τομείς I και III.

Η μελλοντική πάντως ουσιαστική και πλατιά ενασχόληση Ελλήνων Χημικών Μηχανικών με τη μελέτη, σχεδιασμό και κατασκευή χημικών εγκαταστάσεων καθώς και με την έρευνα και ανάπτυξη νέων προϊόντων και μεθόδων προϋποθέτει, πέρα από άλλα, και τον ορθό και εκσυγχρονισμένο προσανατολισμό της εκπαίδευσης του Χημικού Μηχανικού στα Πανεπιστήμια. Προς το σκοπό αυτό είναι επιτακτική η ανάγκη περιορισμού των περιγραφικών μαθημάτων και εμβάθυνσης στα μαθήματα υποδομής (Φυσική, Χημεία, Φυσικοχημεία), στα βασικά μαθήματα ανάλυσης και σύνθεσης Χημικής Μηχανικής καθώς και στα Εργαστηριακά μαθήματα Χημικής Μηχανικής.

Πίνακας Β.1: Δραστηριότητες των Χημικών Μηχανικών στην Ελλάδα

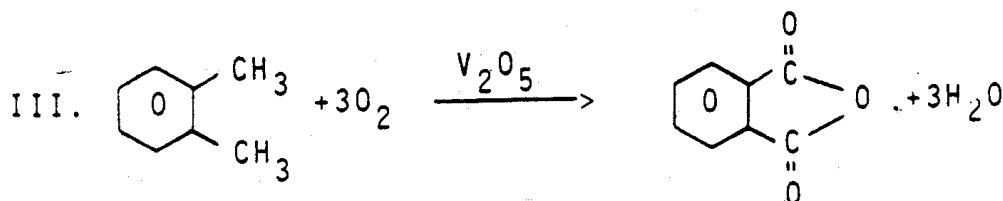
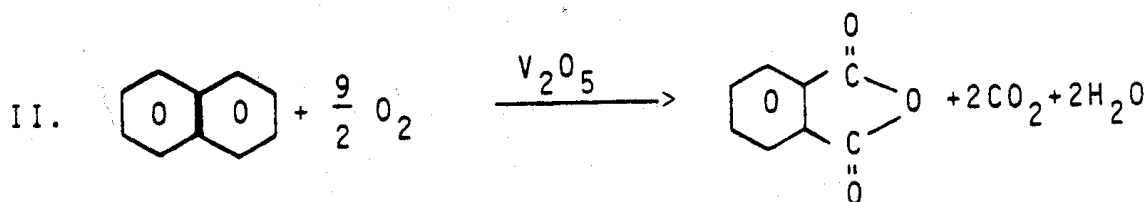
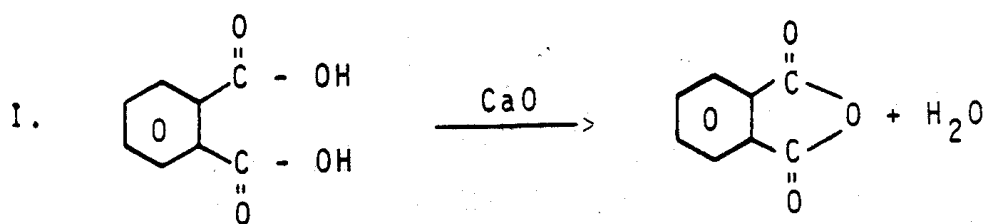
Βιομηχανικές παραγωγικές διαδικασίες (Παραγωγή)	45.1 %
Τεχνικές συμβουλές και προώθηση πωλήσεων χημικών προϊόντων	10.5 %
Δημόσιοι οργανισμοί (τεχνικός κλάδος)	13 %
Μελετητές, Σχεδιαστές, Κατασκευαστές	3 %
Βιομήχανοι-Βιοτέχνες	7.7 %
Ερευνητές	6 %
Εκπαιδευτικοί στην Ανώτερη και Μέση Παιδεία	8.8 %

Γ. ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ ΤΟΥ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΟΣ ΡΟΗΣ ΜΙΑΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ

Ας υποθέσουμε πως επιδιώκουμε να σχεδιάσουμε μια χημική βιομηχανία που, ξεκινώντας με πρώτη ύλη ορθο-ξυλόλιο, να παράγει φθαλικό ανυδρίτη με ρυθμό 20.000 tn/έτος. Ο φθαλικός ανυδρίτης είναι ένα πολύτιμο οργανικό ενδιάμεσο για την παραγωγή χρωμάτων, ρητινών και πλαστικοποιητών.

Ο σχεδιασμός μιας τέτοιας βιομηχανίας, σ' όλες της τις λεπτομέρειες, είναι έργο δύσκολο και θα απαιτούσε την οργανωμένη κι επίπονη δουλειά μιας ομάδας έμπειρων Χημικών Μηχανικών για αρκετούς μήνες. Ο σκοπός μας εδώ είναι να εντοπίσουμε μερικά από τα προβλήματα του σχεδιασμού, να εξοικειωθούμε με ορισμένα συνήθη είδη συσκευών που μελετά και σχεδιάζει ο Χημικός Μηχανικός και να συζητήσουμε τη σχέση ανάμεσα στις συσκευές αυτές και σε συγκεκριμένα μαθήματα του Προγράμματος Σπουδών του Τμήματός μας.

Ξαναγυρνώντας στο πρόβλημα του φθαλικού ανυδρίτη και ανατρέχοντας στην Οργανική Χημεία βρίσκουμε τους εξής τρόπους σύνθεσής του:



Διάγραμμα Γ.1: Αντιδράσεις σχηματισμού φθαλικού ανυδρίτη με πρώτη ύλη (I) φθαλικό οξύ, (II) ναφθαλίνη και (III) φθο-ξυλόλιο.

Το πρώτο λοιπόν ερώτημα είναι ποια από τις τρεις αντιδράσεις σύνθεσης θα επιλέξουμε για την υπό μελέτη βιομηχανία. Η απάντηση είναι οικονομική και προϋποθέτει μια στοιχειώδη γνώση της αγοράς (διαθεσιμότητας και τιμής) των βασικών χημικών πρώτων υλών και προϊόντων. Έτσι ενώ και οι τρεις μέθοδοι είναι ισοδύναμες όταν πρόκειται για εργαστηριακή σύνθεση, προκειμένου για βιομηχανική παραγωγή η I απορρίπτεται αસυζητητή: Το φθαλικό οξύ απαντάται σε ίχνη μόνο στη φύση, είναι δυσεύρετο και δαπανηρό. Οι αντιδράσεις II και III είναι συζητήσιμες. Τόσο η ναφθαλίνη όσο και το ορθο-ξυλόλιο είναι σημαντικά προϊόντα της πετροχημικής βιομηχανίας και η τιμή τους είναι της τάξης των 0.3 - 0.5 €/kg. Τόσο η αντίδραση II, όσο και η III, είναι αντιδράσεις έντονα εξώθερμες και συνοδεύονται από σχηματισμό ανεπιθύμητων παραπροϊόντων (CO, CO₂, βενζοϊκό οξύ κλπ.).

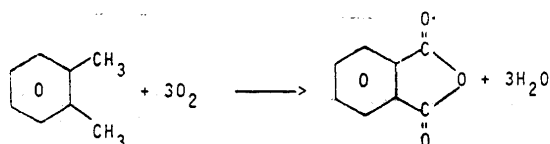
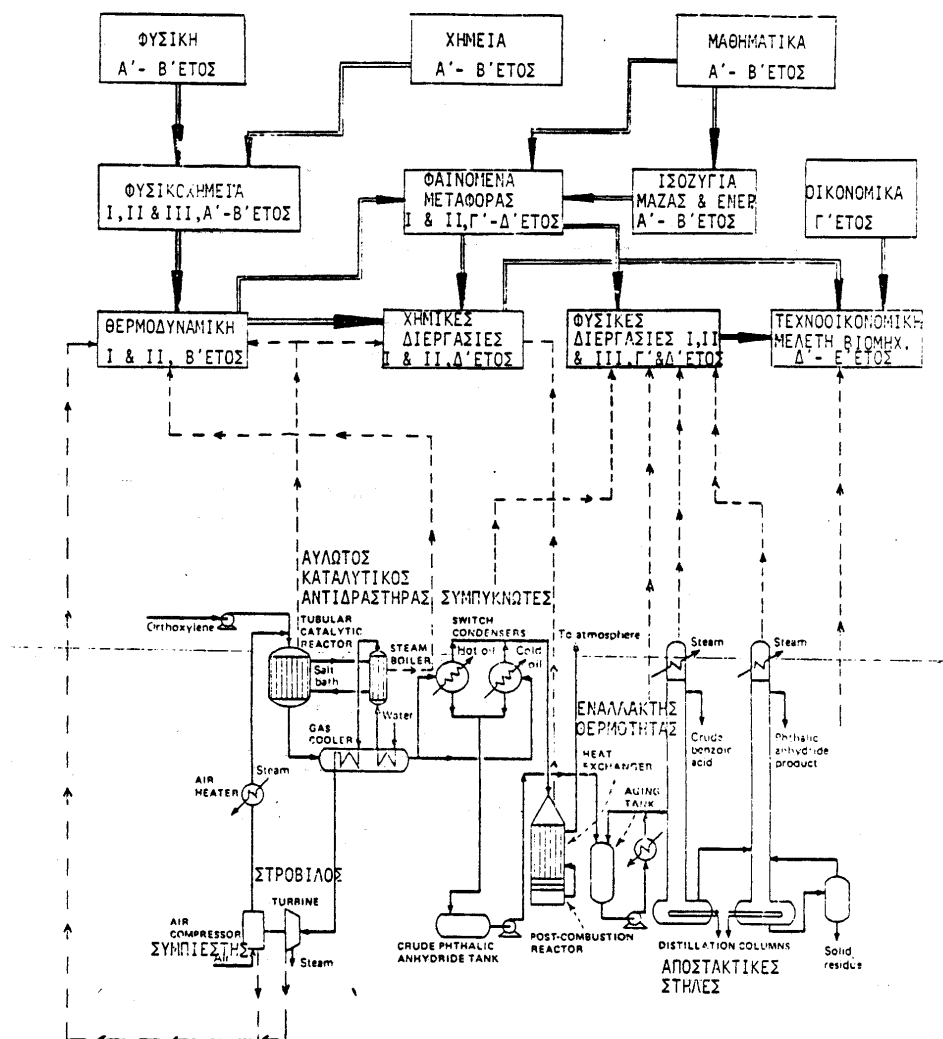
Η τελική επιλογή ανάμεσα στις αντιδράσεις II και III (που σήμερα χρησιμοποιούνται βιομηχανικά και οι δύο σε παγκόσμια κλίμακα) προϋποθέτει συστηματική μελέτη της τοπικής αγοράς, δηλαδή της τοπικής διαθεσιμότητας και τιμής των πρώτων υλών ναφθαλίνης και ξυλολίου σε σχέση και με το κόστος λειτουργίας της μονάδας, που γενικά θα διαφέρει αν η πρώτη ύλη είναι ναφθαλίνη ή ξυλόλιο (διαφορετικά παραπροϊόντα κλπ.)

Ας υποθέσουμε λοιπόν ότι μετά από μια τέτοια οικονομική μελέτη για ένα συγκεκριμένο τόπο της Ελλάδας καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι συμφέρει να χρησιμοποιηθεί η αντίδραση III. Το διάγραμμα Γ.1 δείχνει ένα απλουστευμένο διάγραμμα ροής (flowsheet) μιας βιομηχανίας που παράγει φθαλικό ανυδρίτη με την αντίδραση III.

Το διάγραμμα Γ.2 πρέπει να καθιστά αμέσως φανερούς τους λόγους που δημιούργησαν την Χημική Μηχανική σαν ένα νέο κλάδο των Θετικών Επιστημών. Η Χημεία ουσιαστικά σταματάει με το να μας πει ότι η αντίδραση III είναι εργαστηριακά δυνατή. Από το σημείο αυτό μέχρι το σχεδιασμό και λειτουργία μιας μονάδας παραγωγής 20.000 tn/έτος φθαλικού ανυδρίτη υπάρχει ένα χάσμα τεράστιο. Τα χάσματα αυτά κλήθηκε και καλείται συνεχώς να κλείσει η επιστήμη της Χημικής Μηχανικής.

Μια πρώτη εξέταση του διαγράμματος ροής 1 δείχνει την ύπαρξη:

- 1) Δύο χημικών αντιδραστήρων.
- 2) Δύο αποστακτικών στηλών (η δεύτερη με αναβραστήρα).
- 3) Οκτώ εναλλακτών θερμότητας (σημειώστε ότι και οι δύο χημικοί αντιδραστήρες είναι και εναλλάκτες θερμότητας).
- 4) Τριών αντλιών υγρού.
- 5) Ενός υδροστροβίλου (steam turbine).
- 6) Ενός αεροσυμπιεστή και διαφόρων άλλων βοηθητικών δοχείων αποθήκευσης.



Διάγραμμα Γ.2: Απλοποιημένο διάγραμμα ροής (flowsheet) εργοστασίου παραγωγής φθαλικού ανυδρίτη από ορθο-ξυλόλιο και σχέση των μονάδων του εργοστασίου με τα βασικά μαθήματα της επιστήμης του Χημικού Μηχανικού.

Ας ακολουθήσουμε το διάγραμμα ροής:

Το ξυλόλιο αναμιγνύεται με συμπιεσμένο και προθερμασμένο αέρα και οδηγείται στον πρώτο αντιδραστήρα που παράγει ανυδρίτη, CO, CO₂, H₂O, O₂ βενζοϊκό οξύ και σε μικρότερες ποσότητες CH₄ καθώς και προϊόντα διμερισμού ή πολυμερισμού του ανυδρίτη. Επίσης εκλύονται μεγάλα ποσά θερμότητας που απάγονται από τήγμα αλάτων που ψύχουν τον καταλυτικό (V₂O₅) αντιδραστήρα-εναλλάκτη.

Η θερμότητα που παίρνει το τήγμα των αλάτων χρησιμοποιείται για παραγωγή ατμού υψηλής πίεσης που, αφού προψύξει τα προϊόντα του αντιδραστήρα, κινεί ένα στρόβιλο συνδεδεμένο ομοαξονικά με τον συμπιεστή του αέρα.

Τα προψυγμένα προϊόντα του αντιδραστήρα οδηγούνται σε δύο συμπυκνωτές-εναλλάκτες θερμότητας που συμπυκνώνουν όλα τα προϊόντα εκτός από τα πτητικά O_2 , CO , CO_2 , CH_4 και H_2O . Τα πτητικά οδηγούνται στο δεύτερο αντιδραστήρα όπου τα CH_4 , CO οξειδώνονται πριν αφεθούν στην ατμόσφαιρα. Η παραγόμενη θερμότητα χρησιμοποιείται πάλι για παραγωγή ατμού.

Το προϊόν της συμπύκνωσης αποτελείται κυρίως από ανυδρίτη και διοχετεύεται σε δύο αποστακτικές στήλες εν σειρά που διαχωρίζουν τον ανυδρίτη από το πτητικότερο βενζοϊκό οξύ και από τα βαρύτερα στερεά προϊόντα πολυμερισμού.

Ας παραθέσουμε εδώ μερικά από τα βασικότερα ερωτήματα που θα απασχολούσαν το σχεδιαστή μιας τέτοιας μονάδας.

- 1) Ποιοι παράγοντες επηρεάζουν τις σχετικές ποσότητες ανυδρίτη και παραπροϊόντων που παράγει ο πρώτος αντιδραστήρας;
- 2) Ποιο πρέπει να είναι το είδος, μέγεθος και σχήμα των δύο αντιδραστήρων. Ποιοι είναι οι καλύτεροι δυνατοί καταλύτες;
- 3) Ποιο πρέπει να είναι το σχήμα, μέγεθος και εμβαδόν επιφάνειας θερμικής εναλλαγής των εναλλακτών;
- 4) Τι είδους και μεγέθους αποστακτικές στήλες μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε; Πόσα "πατώματα" πρέπει να έχει η κάθε μια;
- 5) Τι τήγμα αλάτων πρέπει να χρησιμοποιήσουμε στον πρώτο αντιδραστήρα. Τι κατασκευαστικά υλικά πρέπει να χρησιμοποιήσουμε στα διάφορα στοιχεία της μονάδας;
- 6) Ποιες είναι οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις από τη λειτουργία της μονάδας και πώς μπορούν να ελαχιστοποιηθούν;
- 7) Πώς μπορεί να βελτιστοποιηθεί ενεργειακά η λειτουργία της μονάδας ώστε να ελαχιστοποιηθεί η απαιτούμενη ενέργεια;

Σίγουρα θα μπορούσε κανείς να προσθέσει δεκάδες άλλα ερωτήματα σ' αυτήν τη λίστα. Τα διακεκομμένα βέλη του Διαγράμματος Γ.2 δίνουν μια πρώτη απάντηση στην αντιστοίχιση Ερωτημάτων και Μαθημάτων του Προγράμματος Σπουδών.

Για να απαντήσουν ποσοτικά σε τέτοια ερωτήματα οι Χημικοί Μηχανικοί έχουν χρησιμοποιήσει συστηματικά την έννοια του προτύπου, για τη μοντελοποίηση των φυσικών και χημικών φαινομένων. Η έννοια αυτή θα μας απασχολήσει στη συνέχεια.

Δ. ΠΡΟΤΥΠΑ ΦΥΣΙΚΩΝ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΩΝ ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ

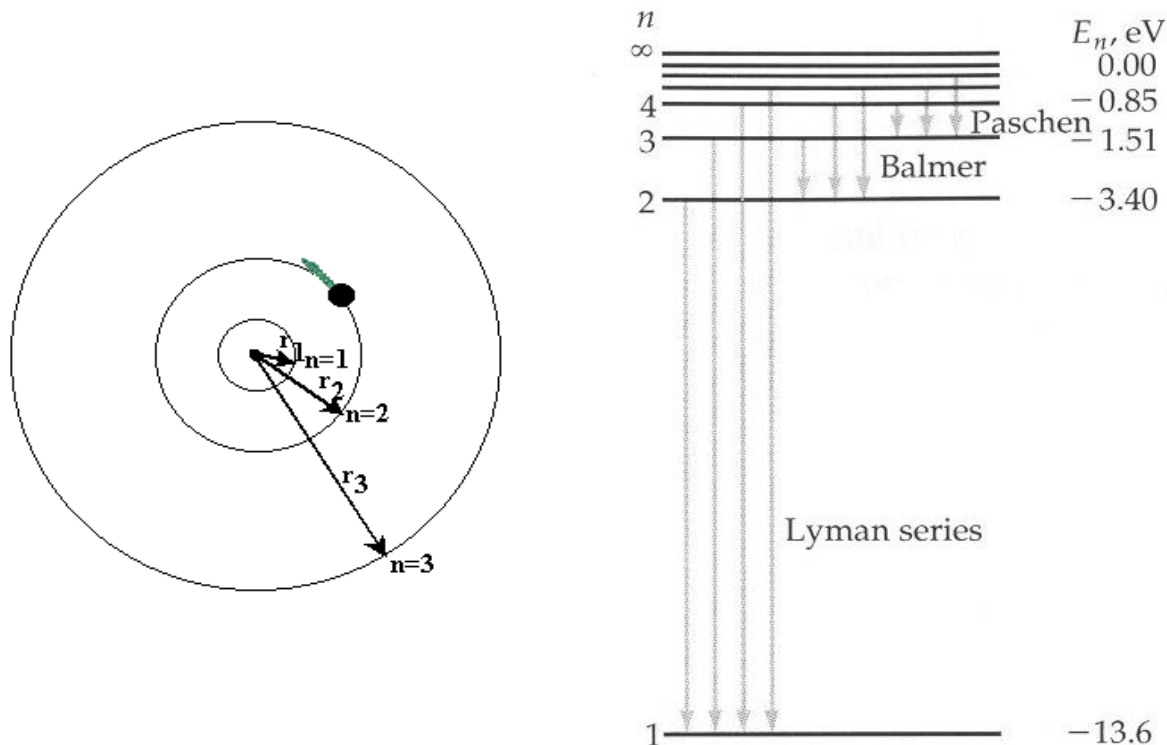
Δ1. Η έννοια του Προτύπου

Σαν Πρότυπο ορίζεται γενικά η απεικόνιση (παράσταση, μεταφορά) των φαινομένων με ένα δομημένο σύστημα στοιχείων. Η πλήρης ανάλυση ενός φαινομένου προϋποθέτει τη δημιουργία δύο αντιστοιχών Προτύπων (μοντέλων), ενός φυσικού και ενός μαθηματικού.

Το φυσικό πρότυπο είναι συγκεκριμένο και παραστατικό και μας επιτρέπει να σχηματίσουμε μια συνολική εικόνα του φαινομένου που μελετάμε και να δημιουργήσουμε μια αντιστοιχία ανάμεσα στην εικόνα αυτή και τις μαθηματικές σχέσεις που θα προσδιορίσουν το φαινόμενο ποσοτικά. Το σύνολο των μαθηματικών σχέσεων που μας δίνει την ποσοτική περιγραφή του φαινομένου αποτελούν το μαθηματικό πρότυπο.

Δ1.1 Το πρότυπο του Bohr

Ένα πρότυπο που είναι ήδη γνωστό σε όλους είναι το πρότυπο του Bohr για το άτομο του Υδρογόνου (σχήμα Δ.1). Το πρωτόνιο και το ηλεκτρόνιο απεικονίζονται ως σημειακά φορτία. Το ηλεκτρόνιο με μάζα m περιφέρεται γύρω από το πρωτόνιο σε κυκλική τροχιά με μία ταχύτητα v . Αυτό αποτελεί το φυσικό πρότυπο.



Σχήμα Δ.1: Γραφική απεικόνιση του προτύπου του Bohr για το άτομο του Υδρογόνου.

Για να διαμορφώσουμε το αντίστοιχο μαθηματικό πρότυπο χρησιμοποιούμε πρώτα το Νόμο του Coulomb:

$$F = -\frac{Ze^2}{\epsilon r^2} \quad (\Delta 1)$$

όπου $\epsilon = 4\pi\epsilon_0$ (ϵ_0 , η διηλεκτρική σταθερά του κενού, 8.854×10^{-12} C/V·m), e το στοιχειώδες φορτίο του ηλεκτρονίου (1.6×10^{-9} C), Z , ο ατομικός αριθμός (για το υδρογόνο $Z=1$) και r η ακτίνα της στάσιμης τροχιάς. Στη συνέχεια τον συνδυάζουμε με το δεύτερο Νόμο του Νεύτωνα για κυκλική τροχιά:

$$F = -\frac{mv^2}{r} \quad (\Delta 2)$$

Από τις (Δ1) και (Δ2) προκύπτει

$$r = \frac{e^2}{\epsilon mv^2} \quad (\Delta 3)$$

Παρατηρούμε ότι υπάρχει μία απειρία λύσεων $r(v)$ και για να προσδιορίσουμε αυτήν που αφορά στο άτομο του Υδρογόνου απαιτείται μια επί πλέον εξίσωση. Ο Bohr την απέκτησε δεχόμενος την κβάντωση της στροφορμής, (ότι δηλαδή η στροφορμή του ηλεκτρονίου, L , πρέπει να παίρνει διακριτές τιμές):

$$L = mvr = n\hbar \quad (\Delta 4)$$

όπου n είναι ακέραιος και $\hbar = h/2\pi$ όπου h η σταθερά του Planck ($h = 6.62 \cdot 10^{-34}$ Js). Από τις (Δ3) και (Δ4) προκύπτει ότι:

$$v = \frac{e^2}{n\epsilon\hbar} = \frac{e^2}{n\epsilon c\hbar} c = \frac{\alpha c}{n} \quad (\Delta 5)$$

όπου $\alpha (= e^2 / c\hbar \approx 1/137.036)$ είναι η σταθερά της λεπτής υφής (fine structure constant) ένας αδιάστατος αριθμός με ιδιαίτερη σημασία σε πολλά προβλήματα της Φυσικής.

Αντικαθιστώντας στην (Δ3) λαμβάνουμε:

$$r = n^2 \frac{e^2}{\epsilon m \alpha^2 c^2} = n^2 \frac{\epsilon \hbar^2}{m e^2} = n^2 a_0 \quad (\Delta 6)$$

Η παράσταση $\epsilon \hbar^2 / m e^2 = a_0$ ονομάζεται ακτίνα του Bohr και ισούται με $0.51 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 0.51 \text{ \AA}$.

Η κινητική ενέργεια, T , του περιστρεφόμενου ηλεκτρονίου υπολογίζεται από την (Δ5):

$$T = (1/2)mv^2 = (1/2)m \frac{\alpha^2 c^2}{n^2} = \frac{1}{2n^2} \frac{m e^4}{\epsilon^2 \hbar^2} \quad (\Delta 7)$$

και η δυναμική του ενέργεια από το Νόμο του Coulomb και την (Δ6):

$$V = -\frac{e^2}{\epsilon r} = -\frac{1}{n^2} \frac{me^4}{\epsilon^2 \hbar^2} \quad (\Delta 8)$$

Η συνολική ενέργεια του συστήματος, E, είναι επομένως:

$$E = T + V = -\frac{1}{n^2} \frac{me^4}{2\epsilon^2 \hbar^2} = -\frac{1}{n^2} (13.8) \text{ eV} \quad (\Delta 9)$$

Η (Δ9) είναι σε εξαιρετική συμφωνία με το πείραμα όσον αφορά στις φασματικές γραμμές του ατόμου του H και αυτό έδειξε από το 1913 τη μεγάλη σημασία του Προτύπου του Bohr.

Αξίζει να σημειωθεί ότι για $n=1$ η τιμή της r (εξίσωση (Δ6)) ταυτίζεται με το ανηγμένο μήκος κύματος de Broglie ($\lambda = \hbar/mv$) του περιστρεφόμενου ηλεκτρονίου, δηλαδή:

$$\lambda = \frac{\hbar}{mv} = \frac{\hbar}{amc} = \frac{\epsilon \hbar^2}{me^2} = r \quad (\Delta 10)$$

Επομένως η κβάντωση της στροφορμής κατά Bohr είναι ισοδύναμη με το να δεχθεί κανείς ότι η ακτίνα περιστροφής ισούται με το ανηγμένο μήκος κύματος de Broglie του ηλεκτρονίου.

Δ1.2 Η έννοια του Προτύπου

Η κατά το δυνατό ορθότερη σύλληψη του φυσικού προτύπου είναι αποφασιστικής σημασίας για να πετύχουμε ικανοποιητική συμφωνία ανάμεσα στο μαθηματικό πρότυπο και στην πραγματικότητα.

Η σύλληψη του φυσικού προτύπου περιλαμβάνει:

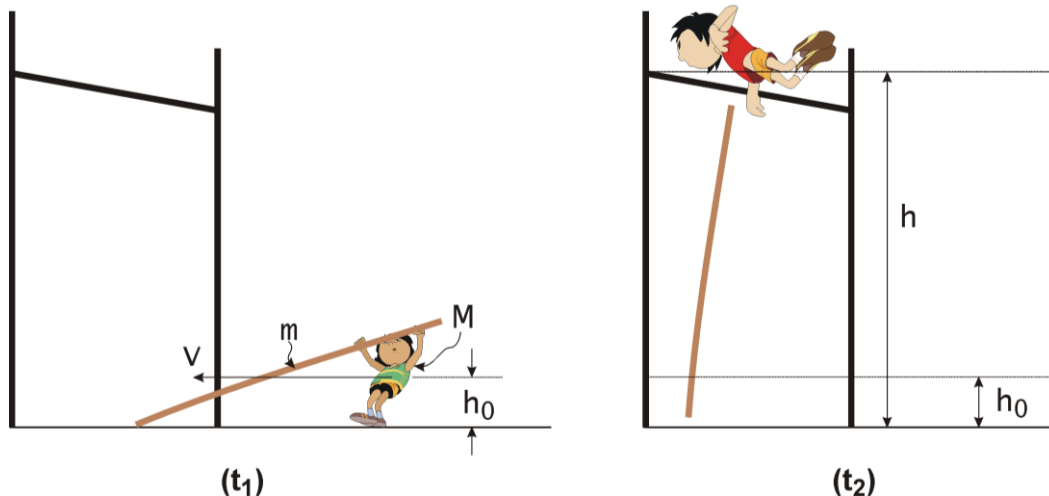
- α. Τον ορθό ορισμό του προβλήματος.
- β. Την κατανόηση όλων των δεδομένων πληροφοριών και στοιχείων που αναφέρονται στη διεργασία καθώς και την κατανόηση των ζητούμενων στοιχείων.
- γ. Την απεικόνιση σε απλό διάγραμμα της εξελικτικής πορείας της διεργασίας.
- δ. Τον καθορισμό του συστήματος (όγκου ελέγχου) μέσα στον οποίο θα εφαρμόσουμε τις αρχές διατήρησης.
- ε. Τον καθορισμό των αρχικών συνθηκών του προβλήματος.

Ας προσπαθήσουμε να εφαρμόσουμε τα ανωτέρω σε ένα φυσικό φαινόμενο που έχουμε όλοι κάποτε παρακολουθήσει: την προσπάθεια ενός αθλητή στο άλμα επί κοντώ. Ίσως όλοι έχουμε κάποτε αναρωτηθεί γιατί οι επικοντιστές δεν χρησιμοποιούν μακρύτερα

κοντάρια, ή γιατί το παγκόσμιο ρεκόρ είναι 6.14 m και όχι περισσότερο ή λιγότερο. Ας προσπαθήσουμε λοιπόν να προτυποποιήσουμε (μοντελοποιήσουμε) το άλμα ενός επικοντιστή και ας προσπαθήσουμε να προβλέψουμε το παγκόσμιο ρεκόρ στο αγώνισμα αυτό.

Σύλληψη του φυσικού προτύπου (ενός από τα πολλά δυνατά):

- α. Ορισμός προβλήματος: Περιγραφή άλματος επικοντιστή και πρόβλεψη της μέγιστης δυνατής επίδοσής του.
- β. Θα απεικονίσουμε τον αθλητή με σώμα μάζας M του οποίου το κέντρο βάρους βρίσκεται σε ύψος h_0 (π.χ. 1 m) από το έδαφος. Θα συμβολίσουμε με m τη μάζα του κονταριού. Ο αθλητής και το κοντάρι κινούνται με ταχύτητα v προς το σκάμμα. Η μέγιστη ταχύτητα που μπορεί να αναπτύξει περίπου ο άνθρωπος είναι 10 m/s, δεδομένου ότι το παγκόσμιο ρεκόρ στα 100 m είναι γύρω στα 9.58 s. Όσον αφορά το κοντάρι αλλά και τον αθλητή υποθέτουμε πως είναι άκαμπτα στερεά σώματα. Υποθέτουμε επίσης $m \ll M$.
- γ. Θα εξετάσουμε το κοντάρι και τον άλτη σε δύο χρονικές στιγμές t_1, t_2 : την στιγμή που εγκαταλείπει το έδαφος (t_1) και την στιγμή που βρίσκεται πάνω από τον πήχη (t_2).



Την στιγμή t_1 ο αθλητής έχει μια ταχύτητα u και μια δυναμική ενέργεια Mgh_0 . Την στιγμή t_2 θεωρούμε ότι ο αθλητής έχει ταχύτητα 0 και δυναμική ενέργεια Mgh .

- δ. Ο όγκος ελέγχου (σύστημα) στον οποίο θα εφαρμόσουμε τις αρχές διατήρησης είναι ο αθλητής και το κοντάρι του.
- ε. Αρχική συνθήκη του προβλήματος είναι ότι σε χρόνο $t_1=0$ ο αθλητής έχει οριζόντια ταχύτητα u και δυναμική ενέργεια Mgh_0 .

Ανάπτυξη μαθηματικού προτύπου:

Εφαρμόζουμε την αρχή διατήρησης της ενέργειας στο σύστημα που έχουμε ορίσει, στις χρονικές στιγμές t_1 και t_2 :

$$\left(Mgh_o + \frac{1}{2}Mv^2 \right)_{t_1} = (Mgh + \frac{1}{2}Mv^2)_{t_2} \Rightarrow h = h_o + \frac{v^2}{2g} \quad (\Delta 11)$$

Με βάση τα δεδομένα $h_o=1. \text{ m}$, $v=10 \text{ m/s}$, $g=9.81\text{m/s}^2$ βρίσκουμε:

$$h = 6.10\text{m}$$

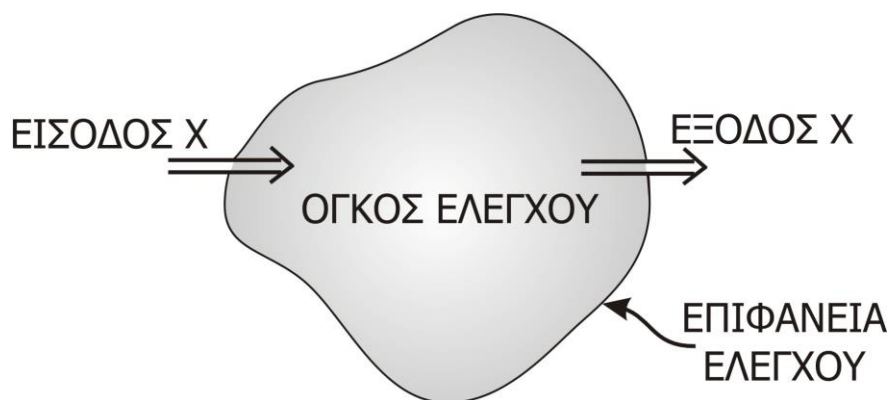
Παρά την απλοϊκότητα του φυσικού προτύπου που χρησιμοποιήσαμε, το προβλεπόμενο από το μαθηματικό πρότυπο ρεκόρ, είναι σε λογική συμφωνία με την πραγματικότητα (5.82 m). Αν μάλιστα υποθέσουμε την πιο λογική τιμή $u=9.62 \text{ m/s}$ (που αντιστοιχεί σε ρεκόρ 10.4 s στα 100 m), τότε βρίσκουμε $h=5.71 \text{ m}$ που είναι κοντύτερα στην πραγματικότητα.

Βέβαια ο καθένας σας μπορεί να συλλάβει πιο λεπτομερή φυσικά πρότυπα απ' αυτό που παρατέθηκε εδώ, λαμβάνοντας υπ' όψη π.χ. την ελαστικότητα του κονταριού και του ανθρώπινου σώματος, τη μάζα του κονταριού κλπ. Όμως η επικρατέστερη σήμερα φιλοσοφία στον χώρο της προτυποποίησης (μοντελοποίησης) φυσικών ή χημικών φαινομένων είναι πως το προτιμότερο πρότυπο είναι το απλούστερο που εξασφαλίζει ικανοποιητική συμφωνία με την πραγματικότητα.

Άσκηση: Αναπτύξτε ένα λεπτομερέστερο φυσικό και μαθηματικό πρότυπο για την πρόβλεψη του ρεκόρ στο επί κοντώ. Αναπτύξτε ανάλογα απλά φυσικά πρότυπα για την πρόβλεψη του ρεκόρ στα άλματα εις μήκος και εις ύψος.

Δ2. Πηγές εξισώσεων Μαθηματικών Προτύπων - Εξισώσεις διατήρησης μάζας, ενέργειας, ορμής

Το βασικό βήμα στην ανάπτυξη ενός προτύπου είναι η εφαρμογή των θεμελιακών αρχών της φυσικής για τη διατήρηση μάζας, ενέργειας και ορμής. Το στάδιο αυτό οδηγεί στις θεμελιακές εξισώσεις του προτύπου.



Για να εφαρμόσουμε τις θεμελιακές αρχές διατήρησης πρέπει πρώτα να ορίσουμε έναν όγκο ελέγχου. Σαν όγκο ελέγχου έχουμε το δικαίωμα να ορίσουμε ένα οποιοδήποτε τμήμα του χώρου που περιβάλλεται από μια τυχούσα, πραγματική ή φανταστική, επιφάνεια, που την ονομάζουμε επιφάνεια ελέγχου. Η θέση της επιφάνειας ελέγχου στο χώρο δε μένει κατ' ανάγκη σταθερή. Συχνά, η κατάλληλη επιλογή του όγκου ελέγχου είναι αποφασιστικής σημασίας στην ανάπτυξη ενός εύχρηστου και ικανοποιητικού προτύπου.

Έχοντας ορίσει τον όγκο ελέγχου μπορούμε να διατυπώσουμε ως εξής την αρχή διατήρησης της μεταβλητής X , όπου X είναι μάζα, ενέργεια ή ορμή:

"Η ολική ποσότητα X που περιέχεται στον όγκο ελέγχου τη χρονική στιγμή $t_2 (> t_1)$ ισούται με την ολική ποσότητα X που περιέχεται στον όγκο ελέγχου τη χρονική στιγμή t_1 , συν την ολική ποσότητα X που εισέρχεται στον όγκο ελέγχου στο χρονικό διάστημα (t_1, t_2) μείον την ολική ποσότητα X που εξέρχεται από τον όγκο ελέγχου στο διάστημα (t_1, t_2) ".

Η αρχή της διατήρησης μπορεί να εκφραστεί μαθηματικά ως εξής:

$$X_{t_2} = X_{t_1} + Q_{ΕΙΣ}(t_1, t_2) - Q_{ΕΞ}(t_1, t_2) \quad (\Delta 12)$$

όπου $Q_{ΕΙΣ}(t_1, t_2)$ και $Q_{ΕΞ}(t_1, t_2)$ οι ποσότητες X που εισέρχονται και εξέρχονται από τον όγκο ελέγχου στο χρονικό διάστημα (t_1, t_2) .

Ας σημειωθεί ότι για την περίπτωση της ορμής που, αντίθετα προς τη μάζα και ενέργεια, είναι διανυσματικό μέγεθος, η $(\Delta 12)$ πρέπει να γραφεί για κάθε συνιστώσα διεύθυνση χωριστά.

Στα περισσότερα προβλήματα Χημικής Μηχανικής, η πιο χρήσιμη μορφή των εξισώσεων διατήρησης είναι η διαφορική μορφή, την οποία λαμβάνουμε από την $(\Delta 12)$ εξετάζοντας το όριο $t_2 \rightarrow t_1$:

$$\lim_{t_2 \rightarrow t_1} \frac{X_{t_2} - X_{t_1}}{t_2 - t_1} = \lim_{t_2 \rightarrow t_1} \frac{Q_{ΕΙΣ}(t_1, t_2)}{t_2 - t_1} - \lim_{t_2 \rightarrow t_1} \frac{Q_{ΕΞ}(t_1, t_2)}{t_2 - t_1} \quad (\Delta 13)$$

ή ισοδύναμα:

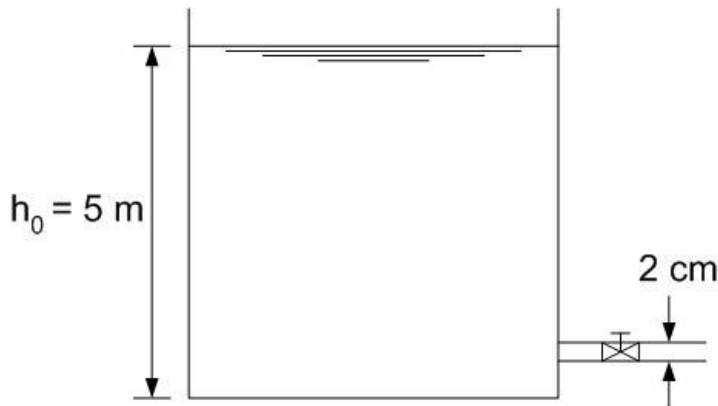
$$\frac{dX}{dt} = \dot{Q}_{\text{ΕΙΣ}} - \dot{Q}_{\text{ΕΞ}} \quad (\Delta 14)$$

όπου $\dot{Q}_{\text{ΕΙΣ}}$ και $\dot{Q}_{\text{ΕΞ}}$ η παροχή εισόδου και εξόδου αντίστοιχα της μεταβλητής X.

Η (Δ14) αποτελεί μαθηματική έκφραση της εξής λογικής πρότασης:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ρυθμός συσσώρευσης} \\ \text{X μέσα στον} \\ \text{όγκο ελέγχου} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Παροχή} \\ \text{Εισόδου X} \\ \text{στον όγκο} \\ \text{ελέγχου} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Παροχή} \\ \text{Εξόδου X} \\ \text{στον όγκο} \\ \text{ελέγχου} \end{array} \right\} \quad (\Delta 15)$$

Παράδειγμα 1: Διαθέτουμε κυλινδρική δεξαμενή νερού διαμέτρου $D=2 \text{ m}$, η οποία αδειάζει από σωλήνα διαμέτρου $d=2 \text{ cm}$ που βρίσκεται στον πυθμένα της δεξαμενής. Σε χρόνο $t=0$, οπότε ανοίγεται η στρόφιγγα εξόδου, το ύψος του νερού στη δεξαμενή είναι $h_0=5 \text{ m}$. Να γραφεί η εξίσωση διατήρησης μάζας με αντικειμενικό σκοπό την εύρεση του χρόνου αποστράγγισης της δεξαμενής.



Λύση: I. Ορίζουμε τον όγκο ελέγχου. Στην περίπτωση μας μπορούμε να ορίσουμε σαν όγκο ελέγχου τον όγκο του νερού που βρίσκεται ανά πάσα στιγμή μέσα στη δεξαμενή. Είναι φανερό πως η θέση της επιφάνειας ελέγχου μεταβάλλεται με τον χρόνο.

II. Εφαρμόζουμε την (Δ14) με $X=m$, δηλ. μάζα. Στην περίπτωση αυτή η (Δ14) (ή η (Δ15)) λέγεται ισοζύγιο μάζας. Έχουμε:

$$\frac{dm}{dt} = 0 - \dot{m}_{\text{ΕΞ}} \quad (\Delta 16)$$

ή ισοδύναμα

$$\frac{d(\rho V)}{dt} = -\rho \dot{Q}_{\text{ΕΞ}} \quad (\Delta 17)$$

όπου ρ : πυκνότητα νερού, kg/m^3

V: όγκος νερού δεξαμενής, m^3

q: ογκομετρική παροχή εξόδου, m³/s

Δεχόμενοι ότι η πυκνότητα του H₂O δεν μεταβάλλεται στη διάρκεια του πειράματος, μπορούμε να απλοποιήσουμε την (Δ17):

$$\frac{dV}{dt} = -\dot{q}_{\text{ΕΞ}} \quad (\Delta 18)$$

Παρατηρώντας ότι $V = \frac{\pi D^2}{4} h$ και $\dot{q}_{\text{ΕΞ}} = \frac{\pi d^2}{4} \cdot v$ όπου v η ταχύτητα [m/s] του νερού στο στόμιο εκροής παίρνουμε:

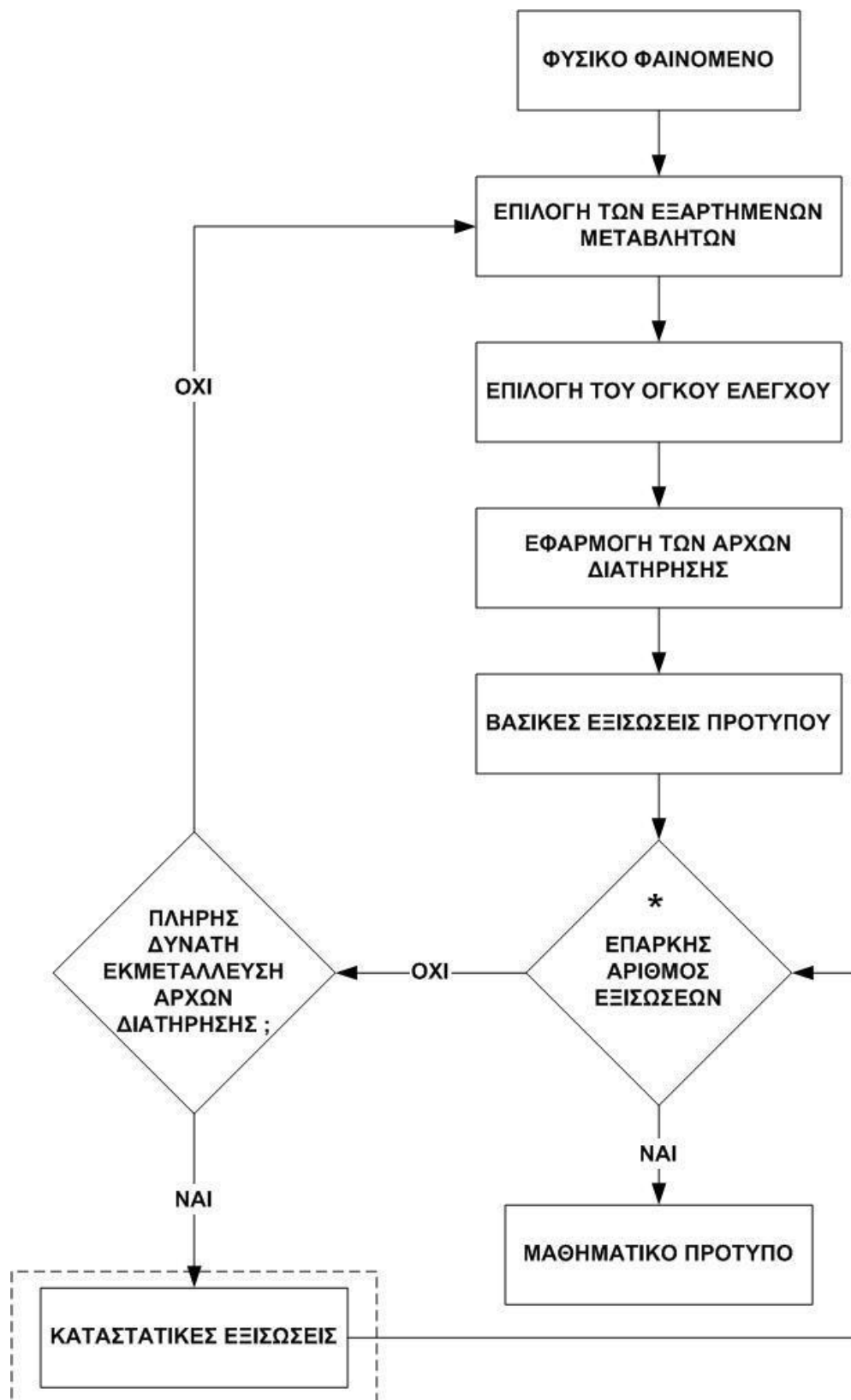
$$D^2 \frac{dh}{dt} = -d^2 v \Rightarrow \boxed{\frac{dh}{dt} = -\left(\frac{d}{D}\right)^2 v} \quad (\Delta 19)$$

Η (Δ19) είναι η τελική μορφή του ισοζυγίου μάζας για το πρόβλημά μας. Παρατηρούμε ότι περιέχει μία ανεξάρτητη μεταβλητή (t) και δύο εξαρτημένες μεταβλητές (h και v). Είναι φανερό ότι για να μπορέσουμε να λύσουμε την (Δ19), δηλαδή για να βρούμε πώς μεταβάλλεται το h με το χρόνο είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε την εξάρτηση της ταχύτητας εκροής v από το ύψος του νερού της δεξαμενής h. Χρειαζόμαστε δηλαδή μία ακόμη εξίσωση.

Δ3. Η έννοια και χρησιμότητα των καταστατικών εξισώσεων

Το προσωρινό αδιέξοδο που φτάσαμε στο πρόβλημα της δεξαμενής είναι κάτι που εμφανίζεται συχνά κατά τη διαμόρφωση ενός μαθηματικού προτύπου που να περιγράφει ικανοποιητικά ένα φυσικό ή χημικό φαινόμενο. Το σχήμα Δ.2 παρουσιάζει τη λογική διαδικασία που ακολουθείται στη διαμόρφωση ενός μαθηματικού προτύπου.

Εξετάστε το κομμάτι του διαγράμματος που είναι έξω από τη διακεκομμένη γραμμή και ξανασκεφτείτε τα βήματα που ακολουθήσαμε στο απλό παράδειγμα της δεξαμενής. Είναι φανερό πως βρισκόμαστε τώρα στο σημείο του διαγράμματος όπου υπάρχει ο αστερίσκος. Το ερώτημα είναι "Έχει γίνει πλήρης εκμετάλλευση των αρχών διατήρησης;". Μέχρι τώρα έχουμε γράψει μόνο την εξίσωση διατήρησης της μάζας. Μήπως θα μπορούσαμε να γράψουμε και την εξίσωση διατήρησης ορμής ή ενέργειας ξαναγυρνώντας στην κορυφή του διαγράμματος για να βρούμε τη σχέση που μας λείπει ανάμεσα στα h και v; Αν η απάντηση είναι θετική θα αποκτήσουμε έναν επαρκή αριθμό εξισώσεων και θα έχουμε ένα ικανοποιητικό μαθηματικό πρότυπο. Αν η απάντηση είναι αρνητική τότε βρισκόμαστε σε αδιέξοδο και χρειάζεται να βρούμε μια ή περισσότερες εμπειρικές εξισώσεις ανάμεσα στις εξαρτημένες μεταβλητές του προβλήματος για να αποκτήσουμε ένα επιλύσιμο μαθηματικό πρότυπο.



Σχήμα Δ.2: Διάγραμμα ροής για τη διαμόρφωση ενός μαθηματικού προτύπου.

Τις εξισώσεις αυτές που χρειαζόμαστε στην τελευταία περίπτωση τις ονομάζουμε καταστατικές εξισώσεις (constitutive equations). Είναι λοιπόν οι καταστατικές εξισώσεις σχέσεις που υπάρχουν ανάμεσα στις εξαρτημένες μεταβλητές του προβλήματος και που δεν πηγάζουν από τις αρχές διατήρησης.

Μια καταστατική εξίσωση μπορεί να προκύψει εξ ολοκλήρου από το πείραμα, ή μπορεί να έχει τη μαθηματική μορφή που υποδεικνύει μία θεωρία, αλλά ορισμένες παράμετροι να έχουν προσδιοριστεί πειραματικά. Σε επόμενο κεφάλαιο θα αναλύσουμε ένα συστηματικό τρόπο αναζήτησης και εύρεσης καταστατικών εξισώσεων που συνδυάζει θεωρητική ανάλυση και πείραμα.

Κλασσικό παράδειγμα καταστατικής εξίσωσης είναι η γνωστή καταστατική εξίσωση των τελείων αερίων:

$$PV = nRT \quad (\Delta 20)$$

Η (Δ20) ήταν προϊόν των πειραματικών μετρήσεων των Boyle και Gay-Lussac και είχε αρχικά καθαρά εμπειρικό χαρακτήρα. Σήμερα μπορεί να εξαχθεί εύκολα με εφαρμογή των αρχών διατήρησης στο μοριακό επίπεδο και την παραδοχή ότι τα μόρια του αερίου συμπεριφέρονται σαν ελαστικές σφαίρες, χωρίς να έλκουν το ένα το άλλο. Η (Δ20) έχει βέβαια περιορισμένη εφαρμογή, και δεν έχει ισχύ γενικού νόμου, αφού ισχύει με καλή προσέγγιση μόνο για ορισμένα αέρια σε σχετικά χαμηλές πιέσεις (γενικά $< 10 \text{ atm}$) και ψηλές θερμοκρασίες (γενικά $> 300 \text{ K}$).

Αυτό που συνέβη στην περίπτωση της (Δ20), που ξεκίνησε σαν μια καθαρά εμπειρική πειραματική σχέση και τελικά αποδείχτηκε ότι αποτελεί έκφραση υπό ορισμένες παραδοχές της αρχής διατήρησης ορμής στο μοριακό επίπεδο, συμβαίνει πάντα με τις (σωστές) καταστατικές εξισώσεις. Ενώ δηλαδή αρχικά ανευρίσκονται σαν εμπειρικές ή ημιεμπειρικές πειραματικές συσχετίσεις, τελικά αποδεικνύονται μαθηματικές εκφράσεις των αρχών διατήρησης στο μοριακό επίπεδο, συχνά με τη βοήθεια της Κβαντομηχανικής και της Στατιστικής θερμοδυναμικής.

Αντιστρέφοντας το συλλογισμό διαπιστώνουμε ότι η ανάγκη αναζήτησης καταστατικών εξισώσεων πηγάζει από την (συνήθως πρόσκαιρη) αδυναμία μας να εφαρμόσουμε τις αρχές διατήρησης στο μοριακό επίπεδο σε προβλήματα σημαντικής πολυπλοκότητας, όπως αυτά που συχνά εμφανίζονται στην επιστήμη της Χημικής Μηχανικής.

Ξαναγυρίζοντας στο λογικό διάγραμμα I διαπιστώνουμε ότι η απάντηση στο κεφαλαιώδες ερώτημα "έχει γίνει πλήρης δυνατή εκμετάλλευση των αρχών διατήρησης"

εξαρτάται, για ένα συγκεκριμένο φυσικό φαινόμενο, τόσο από τη χρονική εποχή στην οποία ζούμε, όσο και από το επίπεδο των γνώσεών μας.

Θα λύσουμε λοιπόν το συγκεκριμένο απλό πρόβλημα της δεξαμενής και με τους δύο τρόπους, δηλαδή πρώτα δεχόμενοι θετική και ύστερα αρνητική απάντηση στο ανωτέρω ερώτημα.

Παράδειγμα 2: Αναζήτηση καταστατικής συσχέτισης για την ανάπτυξη μαθηματικού προτύπου για το πρόβλημα της δεξαμενής.

Αντικειμενικός μας στόχος είναι η εύρεση μιας σχέσης $v=v(h)$ που θα μας επιτρέψει να λύσουμε τη διαφορική μορφή του ισοζυγίου μάζας (Δ19):

$$\frac{dh}{dt} = -\left(\frac{d}{D}\right)^2 v \quad (\Delta 19)$$

Δεδομένου ότι έχουμε παραιτηθεί από την δυνατότητα εφαρμογής άλλης αρχής διατήρησης, η πορεία μας θα είναι αναγκαστικά εμπειρική και θα περιλαμβάνει αναγκαστικά και πείραμα.

2.1. Απόκτηση πειραματικών δεδομένων:

Κατασκευάζουμε μικρή εργαστηριακή δεξαμενή που να εξομοιώνει τη βιομηχανική δεξαμενή. Επιλέγουμε $D = 0.2 \text{ m}$ και επειδή γνωρίζουμε από την (Δ19) ότι το αποτέλεσμα εξαρτάται από το $(d/D)^2$, επιλέγουμε $d = 0.2 \text{ cm}$. Επίσης επιλέγουμε μία αρχική στάθμη του νερού $h_0 = 0.5 \text{ m}$ και παίρνουμε πειραματικές μετρήσεις, παρατηρώντας τη μεταβολή της στάθμης σε συνάρτηση του χρόνου. Τα πειραματικά αποτελέσματα που παίρνουμε φαίνονται στον Πίνακα I.

ΠΙΝΑΚΑΣ Δ.1	
h (cm)	t (s)
50	0
47	100
38	400
31	700
24	1000
16	1400
9	1800
5	2200
2	2600
0.2	3000

Υπάρχουν δύο τρόποι για να χρησιμοποιήσουμε τα αποτελέσματα αυτά για την εξαγωγή μίας καταστατικής εξίσωσης που να συνδέει τα v και h : Η ολοκληρωματική μέθοδος και η διαφορική μέθοδος. Θα εφαρμόσουμε εδώ και τις δύο.

2.2. Αναζήτηση καταστατικής συσχέτισης με την ολοκληρωματική μέθοδο:

Η διαδικασία είναι εντελώς εμπειρική. Υποθέτουμε μια συγκεκριμένη $v(h)$, επιλύουμε την (Δ19) και συγκρίνουμε με το πείραμα. Αν η συμφωνία δεν είναι καλή, δοκιμάζουμε άλλη $v(h)$ μέχρι που η συμφωνία να είναι ικανοποιητική.

Δοκιμή πρώτη: Υποθέτουμε ότι η ταχύτητα δεν εξαρτάται από το ύψος του νερού (ή διαφορετικά είναι μηδενικής τάξης ως προς το ύψος, h^0) $v=K_0 h^0$

Αντικαθιστούμε στην (Δ19):

$$\frac{dh}{dt} = -\left(\frac{d}{D}\right)^2 K_0 \quad (\Delta 20)$$

Η (Δ20) είναι η απλούστερη μορφή διαφορικής εξίσωσης και λέγεται πρώτης τάξης χωριζομένων μεταβλητών, διότι μπορεί αμέσως να γραφεί σαν:

$$dh = -\left(\frac{d}{D}\right)^2 K_0 dt \Leftrightarrow \int dh = \int -\left(\frac{d}{D}\right)^2 K_0 dt \Leftrightarrow h = -\left(\frac{d}{D}\right)^2 K_0 t + C \quad (\Delta 21)$$

όπου C είναι μια σταθερά ολοκλήρωσης. Για να βρούμε την C πρέπει να χρησιμοποιήσουμε την αρχική (ή οριακή) συνθήκη: $h=h_0$ για $t=0$. Αντικαθιστώντας στην (9):

$$h_0 = C \quad (\Delta 22)$$

Επομένως:

$$h_0 - h = \left(\frac{d}{D}\right)^2 K_0 t \quad (\Delta 23)$$

Η σύγκριση της (Δ23) με το πείραμα φαίνεται στο σχήμα Δ.3. Η συμφωνία δεν είναι ικανοποιητική για μεγάλους χρόνους.

Δοκιμή δεύτερη: Υποθέτουμε ότι η ταχύτητα εξαρτάται από το ύψος και έστω ότι η εξάρτηση αυτή έχει τάξη 1, h^1 $v=K_1 h$ και αντικαθιστούμε στην (Δ19):

$$\frac{dh}{dt} = \left(\frac{d}{D}\right)^2 K_1 h \quad (\Delta 24)$$

Η (Δ24) είναι πάλι χωριζομένων μεταβλητών και λύνεται πολύ εύκολα:

$$\frac{dh}{h} = \left(\frac{d}{D}\right)^2 K_1 dt \Leftrightarrow \int \frac{dh}{h} = \int \left(\frac{d}{D}\right)^2 K_1 dt \Leftrightarrow \ln h = \left(\frac{d}{D}\right)^2 K_1 t + C \quad (\Delta 25)$$

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

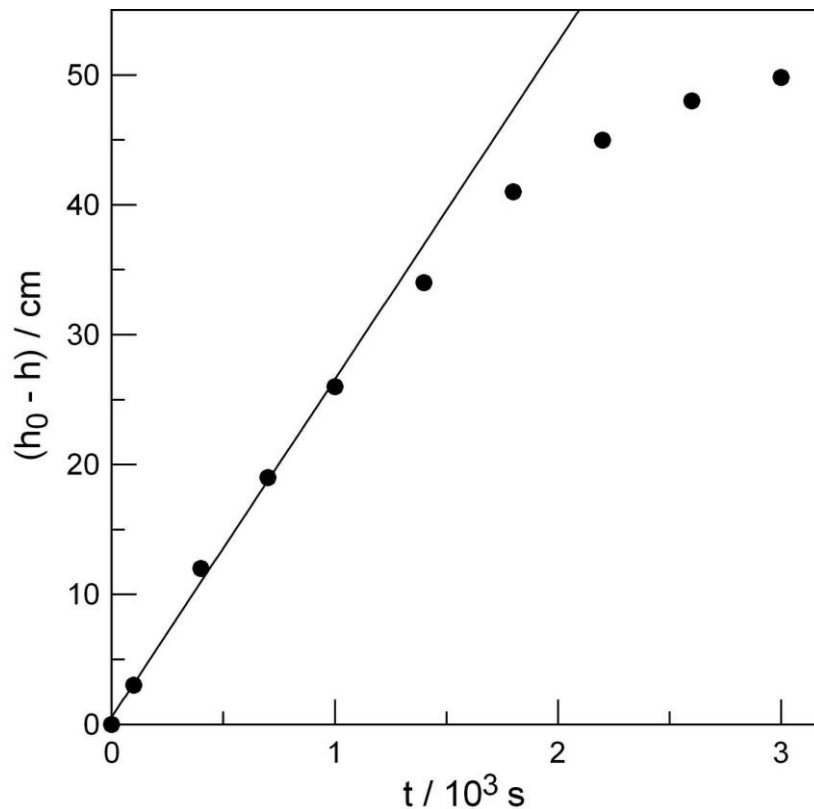
$$h=h_0 \text{ για } t=0: \ell n h_0=C \quad (\Delta 26)$$

Αντικαθιστώντας στην (Δ25):

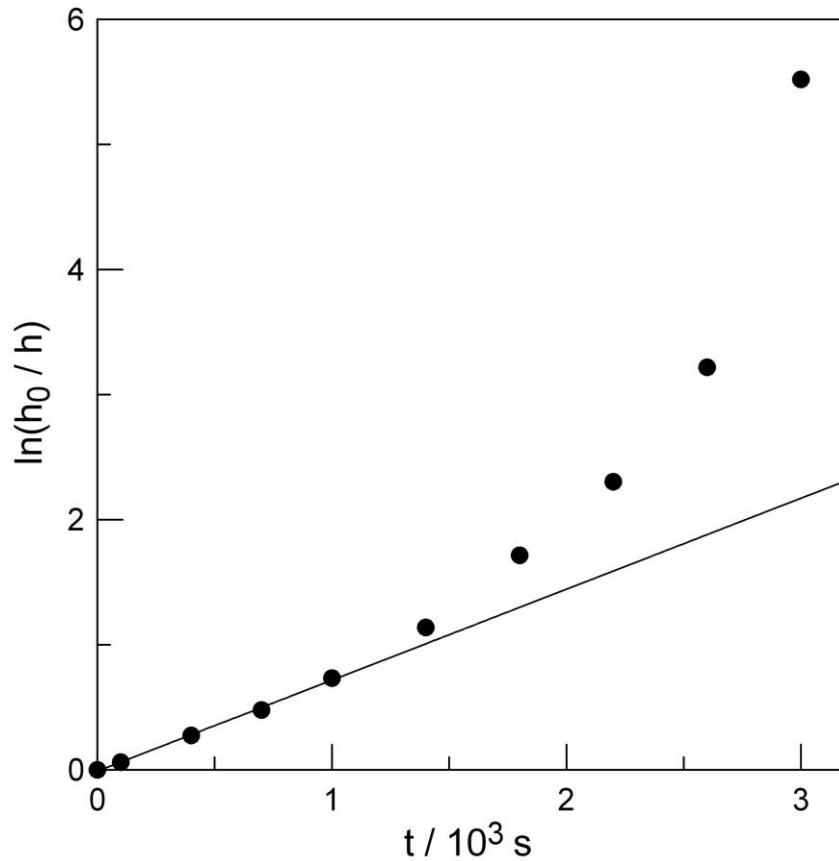
$$\ell n \frac{h}{h_0} = -\left(\frac{d}{D}\right)^2 K_1 t \Leftrightarrow h=h_0 e^{-\left(\frac{d}{D}\right)^2 K_1 t} \quad (\Delta 27)$$

Η σύγκριση φαίνεται στο σχήμα Δ.4 και δεν είναι πάλι ικανοποιητική. Όμως συγκρίνοντας τα σχήματα Δ.3 και Δ.4 πρέπει να είναι διαισθητικά φανερά πως ο εκθέτης n στη σχέση $v=K_n h^n$ πρέπει να είναι μεταξύ 0 και 1, αν βέβαια μια τέτοια συναρτησιακή μορφή μπορεί να οδηγήσει σε καλή συμφωνία με το πείραμα.

Δοκιμή τρίτη: Υποθέτουμε $v=K_n h^n$. Αντικαθιστώντας στην (Δ7) έχουμε:



Σχήμα Δ.3. Σύγκριση των πειραματικών μετρήσεων με την εξίσωση (Δ23).



Σχήμα Δ.4: Σύγκριση των πειραματικών μετρήσεων με την εξίσωση (Δ27).

$$\frac{dh}{dt} = -\left(\frac{d}{D}\right)^2 K_n h^n \quad (\Delta 28)$$

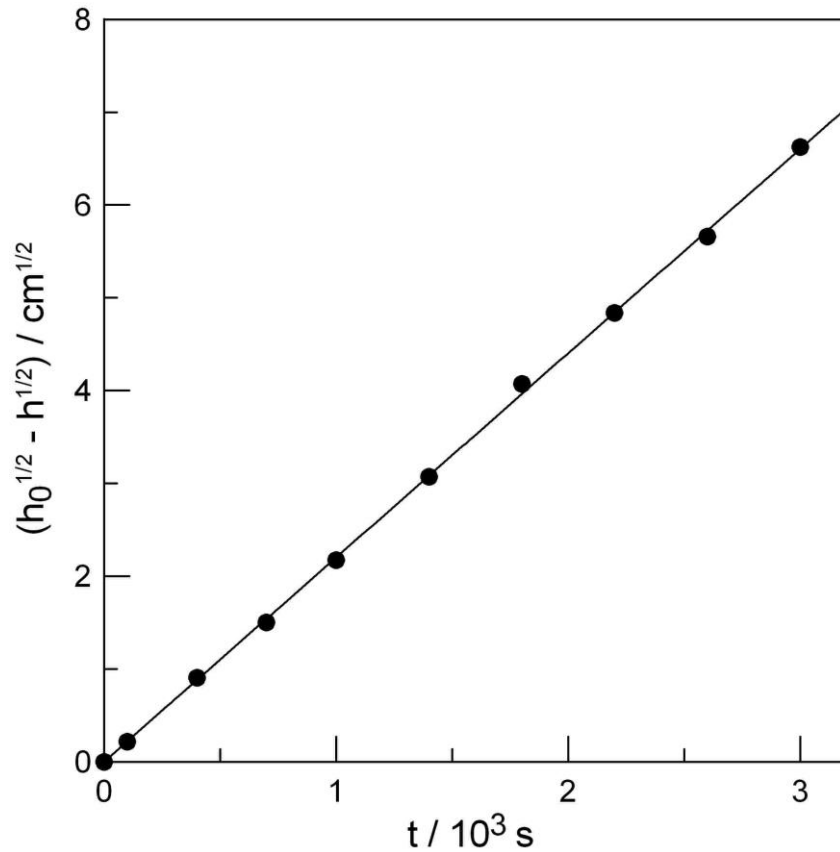
που είναι πάλι χωριζόμενων μεταβλητών. Έχουμε λοιπόν:

$$\begin{aligned} h^{-n} dh &= -\left(\frac{d}{D}\right)^2 K_n dt \Leftrightarrow \int h^{-n} dn = -\int \left(\frac{d}{D}\right)^2 K_n dt \Bigg|_{n \neq 1} \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow \frac{1}{1-n} h^{1-n} &= -\left(\frac{d}{D}\right)^2 K_n t + C \end{aligned}$$

Χρησιμοποιώντας την αρχική συνθήκη ($h=h_0$ για $t=0$) βρίσκουμε:

$$h_0^{1-n} - h^{1-n} = (1-n) \left(\frac{d}{D}\right)^2 K_n t \quad (\Delta 29)$$

Μπορούμε τώρα να δοκιμάσουμε διάφορες τιμές του n ($0 < n < 1$) και να συγκρίνουμε με το πείραμα. Όπως φαίνεται στο σχήμα Δ.5 επιτυγχάνουμε πολύ ικανοποιητική συμφωνία για $n=1/2$.



Σχήμα Δ.5: Σύγκριση των πειραματικών μετρήσεων με την εξίσωση (Δ29) για $n=1/2$

Από την κλίση της ευθείας του διαγράμματος 4 παίρνουμε:

$$\frac{1}{2} \left(\frac{d}{D} \right)^2 K_n = 2.21 \cdot 10^{-4} \text{ m}^{1/2} / \text{s} \Rightarrow K_n = 4.42 \text{ m}^{1/2} / \text{s} \quad (\Delta 30)$$

Συνεπώς συμπεραίνουμε ότι η εξίσωση:

$$v = K_n h^{1/2}, \quad K_n = 4.42 \text{ m}^{1/2} / \text{s} \quad (\Delta 31)$$

αποτελεί μια ικανοποιητική καταστατική εξίσωση, τουλάχιστον για τις συνθήκες του εργαστηριακού μας πειράματος, διότι σε συνδυασμό με τη θεμελιακή εξίσωση (Δ19) (ισοζύγιο μάζας) οδηγεί στην τελική εξίσωση:

$$h_0^{1/2} - h^{1/2} = \frac{1}{2} \left(\frac{d}{D} \right)^2 K_n t \quad \text{με} \quad K_n = 4.42 \text{ m}^{1/2} / \text{s} \quad (\Delta 32)$$

που είναι σε ικανοποιητική συμφωνία με το πείραμα.

2.3. Εύρεση καταστατικής συσχέτισης με την διαφορική μέθοδο:

Διαθέτουμε πάλι τα πειραματικά αποτελέσματα του Πίνακα Δ.1 και θέλουμε να προσδιορίσουμε την καταστατική εξίσωση $v=v(h)$. Η πορεία μας συνίσταται στη διαφόριση των πειραματικών αποτελεσμάτων. Τούτο επιτυγχάνεται είτε γεωμετρικά είτε αλγεβρικά.

Γεωμετρικά κατασκευάζουμε τη γραφική παράσταση της $h(t)$ από τα δεδομένα του Πίνακα Δ.1 (σχήμα Δ.6). Όμως είναι φανερό από τη βασική μας εξίσωση (Δ19)

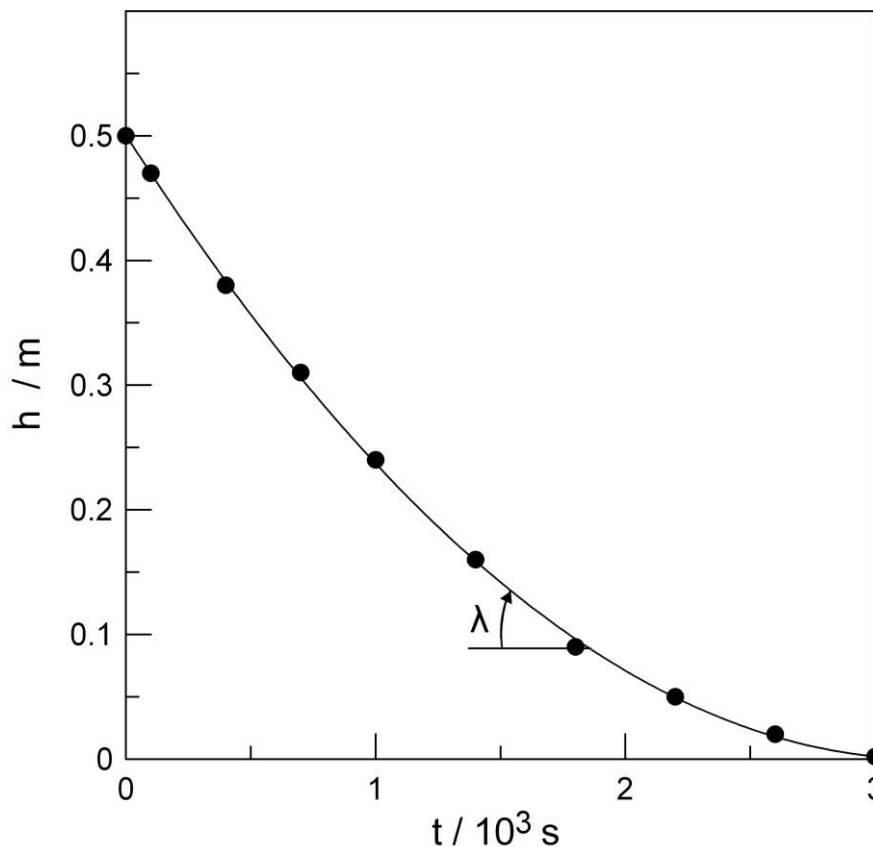
$$\frac{dh}{dt} = -\left(\frac{d}{D}\right)^2 v \quad (\Delta 19)$$

και από τον ορισμό του διαφορικού ότι η κλίση λ της καμπύλης $h(t)$ παριστάνει την ποσότητα:

$$\lambda = -\left(\frac{d}{D}\right)^2 v \quad (\Delta 33)$$

Επομένως για κάθε χρόνο t και αντίστοιχο ύψος στάθμης h μπορούμε να βρούμε την τιμή της ταχύτητας v από τη σχέση:

$$v = -\lambda \left(\frac{D}{d}\right)^2 \quad (\Delta 34)$$



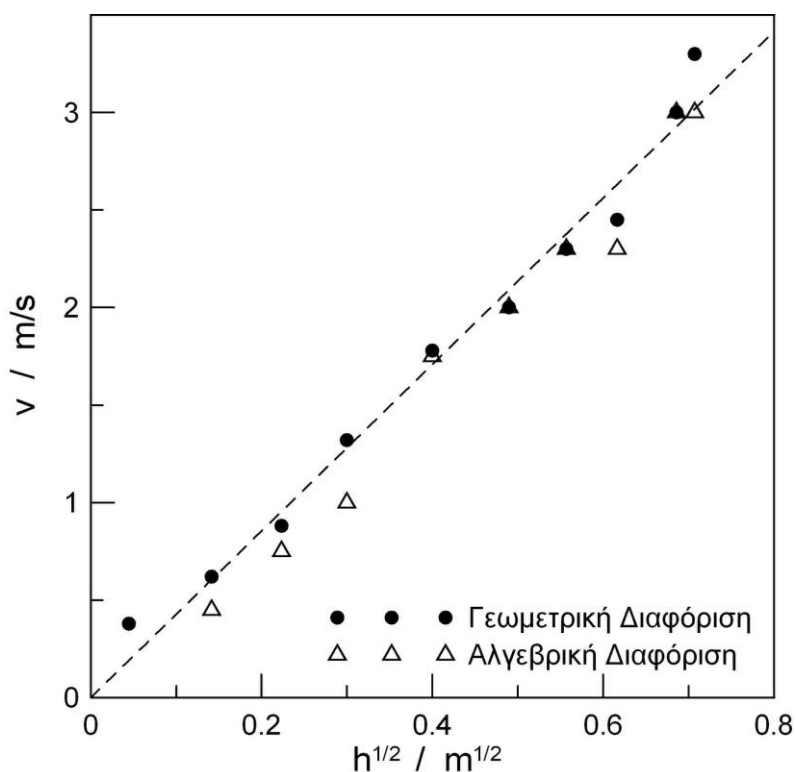
Σχήμα Δ.6: Γεωμετρική διαφόριση πειραματικών μετρήσεων.

Επαναλαμβάνοντας τη διαδικασία για διάφορες τιμές του t , παίρνουμε τον ακόλουθο Πίνακα Δ.2:

ΠΙΝΑΚΑΣ Δ.2: Γεωμετρική προσέγγιση

$t(s)$	$h(m)$	$-λ(m/s)$	$v(m/s)$
0	0.5	$3.3 \cdot 10^{-4}$	3.3
100	0.47	$3.0 \cdot 10^{-4}$	3.0
400	0.38	$2.45 \cdot 10^{-4}$	2.45
700	0.31	$2.30 \cdot 10^{-4}$	2.30
1000	0.24	$2.00 \cdot 10^{-4}$	2.00
1400	0.16	$1.78 \cdot 10^{-4}$	1.78
1800	0.09	$1.32 \cdot 10^{-4}$	1.32
2200	0.05	$0.88 \cdot 10^{-4}$	0.88
2600	0.02	$0.62 \cdot 10^{-4}$	0.62
3000	0.002	$0.38 \cdot 10^{-4}$	0.38

Ακολουθώντας κάνουμε γραφική παράσταση του v σαν συνάρτηση του h (σχήμα Δ.7) και αναζητούμε αναλυτική σχέση $v=v(h)$ που να περιγράφει ικανοποιητικά την καμπύλη.



Σχήμα Δ.7: Εύρεση καταστατικής εξίσωσης με γεωμετρική διαφορά αλγεβρική διαφορά (Δ) των πειραματικών μετρήσεων.

Είναι φανερό από το σχήμα Δ.7 πως η εξίσωση

$$v = K_n h^{1/2} \text{ με } K_n = 4.27 \text{ m}^{1/2} / \text{s} \quad (\Delta 35)$$

περιγράφει ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα.

Αλγεβρικά η διαδικασία διαφορίσης γίνεται χωρίς το σχήμα Δ.6 με απ' ευθείας χρήση του Πίνακα Δ.1 ως εξής:

ΠΙΝΑΚΑΣ Δ.3: Διαφορική προσέγγιση

t(s)	$\Delta t_i = t_{j+1} - t_j (s)$	h(m)	$\Delta h_i = h_{j+1} - h_j (m)$	$\frac{\Delta h_j}{\Delta t_j} \approx \frac{dh}{dt} (m/s)$	v(m/s)
0	100	0.5	0.03	$3 \cdot 10^{-4}$	3
100	300	0.47	0.09	$3 \cdot 10^{-4}$	3
400	300	0.38	0.07	$2.3 \cdot 10^{-4}$	2.3
700	300	0.31	0.07	$2.3 \cdot 10^{-4}$	2.3
1000	400	0.24	0.08	$2.0 \cdot 10^{-4}$	2.0
1400	400	0.16	0.07	$1.75 \cdot 10^{-4}$	1.75
1800	400	0.09	0.04	$1.0 \cdot 10^{-4}$	1.0
2200	400	0.05	0.03	$0.75 \cdot 10^{-4}$	0.75
2600	400	0.02	0.018	$0.45 \cdot 10^{-4}$	0.45
3000		0.002			

Τα ζεύγη των τιμών (h,v) του Πίνακα Δ.3 παρουσιάζουν μικρές μόνο διαφορές από τις αντίστοιχες τιμές του Πίνακα II έτσι που οδηγούμαστε τελικά στην ίδια καταστατική εξίσωση (Δ35).

Συγκρίνοντας τώρα την ολοκληρωματική με τη διαφορική μέθοδο ανάλυσης των πειραματικών αποτελεσμάτων για εύρεση της καταστατικής εξίσωσης παρατηρούμε ότι η ολοκληρωματική είναι λιγότερο συστηματική και συχνά πιο επίπονη. Όμως η διαφορική έχει και αυτή μια σημαντική αδυναμία, που πρέπει ήδη να είναι φανερή: Όλες οι πειραματικές μετρήσεις πάντα περιέχουν κάποιο τυχαίο σφάλμα. Η γεωμετρική ή αλγεβρική διαφορίση πειραματικών μετρήσεων οδηγεί πάντοτε σε αύξηση του σφάλματος ως προς τη νέα μεταβλητή (π.χ. dh/dt) που προκύπτει από τη διαφορίση. Γι'αυτό η ολοκληρωματική και διαφορική μέθοδος χρησιμοποιούνται συχνά σαν συμπλήρωμα η μια της άλλης.

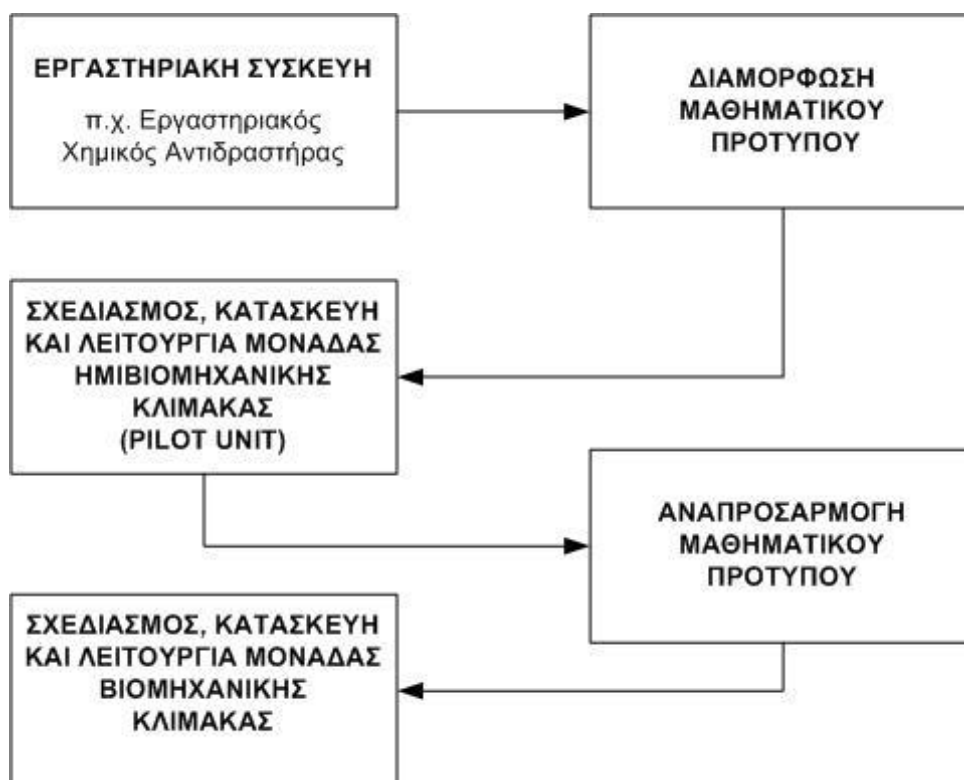
Ανακεφαλαιώνοντας την πορεία που ακολουθήθηκε στο Παράδειγμα 2 (Πείραμα + Επεξεργασία μετρήσεων με ολοκληρωματική ή διαφορική μέθοδο + Καταστατική εξίσωση +

Μαθηματικό πρότυπο) διαπιστώνουμε ότι τελικά με τη βοήθεια της καταστατικής εξίσωσης (Δ19) αποκτήσαμε ένα μαθηματικό πρότυπο που περιγράφει ικανοποιητικά τα πειραματικά αποτελέσματα της εργαστηριακής δεξαμενής, και κατά τεκμήριο και της βιομηχανικής δεξαμενής.

Δ4. Η έννοια της Κλιμάκωσης Μεγέθους (scale-up)

Η τελευταία πρόταση του παραδείγματος 2 πρέπει να προκάλεσε κάποιο προβληματισμό: Πως μπορούμε να είμαστε βέβαιοι ότι η καταστατική εξίσωση (Δ31), που προέκυψε από πειραματικές μετρήσεις σε μια μικρή δεξαμενή εργαστηριακής κλίμακας, εξακολουθεί να ισχύει για μια δεξαμενή βιομηχανικής κλίμακας;

Το ερώτημα αυτό εμφανίζεται πολύ συχνά σε όσους Χημικούς Μηχανικούς ασχολούνται με τον Σχεδιασμό μονάδων βιομηχανικής κλίμακας, όπου δεξαμενές, αποστακτικές στήλες, χημικοί αντιδραστήρες, πύργοι απορρόφησης αερίων κλπ. πρέπει να σχεδιασθούν με βάση πληροφορίες που προέρχονται από μονάδες πολύ μικρότερης, συχνά εργαστηριακής, κλίμακας.



Σχήμα Δ.8: Συνήθης πορεία κατά την κλιμάκωση μεγέθους.

Είναι φανερό πως οι θεμελιακές εξισώσεις ενός προτύπου, αυτές που πηγάζουν από τις αρχές διατήρησης, θα εξακολουθούν να ισχύουν και στην μονάδα βιομηχανικής κλίμακας. Κάτι τέτοιο όμως δεν ισχύει κατ' ανάγκη για τις καταστατικές εξισώσεις, που μπορεί να ισχύουν για περιορισμένη περιοχή τιμών των παραμέτρων του προβλήματος. Γι' αυτό το πρόβλημα της κλιμάκωσης μεγέθους (scale-up) στις φυσικές και χημικές διεργασίες αποτελεί ένα από τα δυσκολότερα και ωραιότερα προβλήματα στη Χημική Μηχανική.

Είναι λοιπόν η κλιμάκωση μεγέθους (scale-up) η διαδικασία σχεδιασμού και κατασκευής μονάδων βιομηχανικής κλίμακας, ξεκινώντας από δεδομένα πειραμάτων εργαστηριακής κλίμακας.

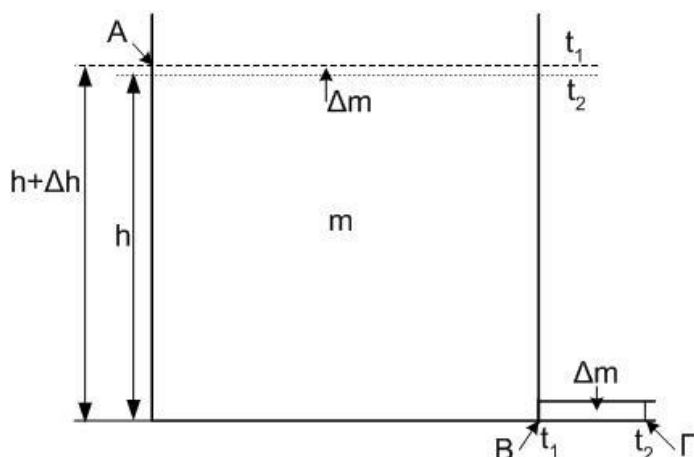
Η πορεία που ακολουθούν συνήθως οι Χημικοί Μηχανικοί κατά την Κλιμάκωση Μεγέθους φαίνεται στο Διάγραμμα Δ.8. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα, η αβεβαιότητα που συνήθως υπάρχει λόγω της χρήσης καταστατικών εξισώσεων στη διαμόρφωση ενός προτύπου συνήθως μας απαγορεύει την απευθείας σχεδίαση μονάδας βιομηχανικής κλίμακας από εργαστηριακά δεδομένα και μας υποχρεώνει να δημιουργήσουμε ένα ενδιάμεσο βήμα, την μονάδα ημιβιομηχανικής (πιλοτικής) κλίμακας (pilot unit ή pilot plant).

Παράδειγμα 3: Πρόβλημα δεξαμενής: Χρήση αρχής διατήρησης ενέργειας για εξαγωγή της δευτέρης (βασικής) εξίσωσης του προτύπου

Όπως σημειώθηκε προηγούμενα, η ανάγκη αναζήτησης καταστατικών εξισώσεων πηγάζει από τη συχνή αδυναμία μας να εφαρμόσουμε κατάλληλα τις αρχές διατήρησης στο μικροσκοπικό (μοριακά) ή καμιά φορά και στο μακροσκοπικό επίπεδο. Το συγκεκριμένο πρόβλημα αποστράγγισης της δεξαμενής μπορεί να λυθεί και χωρίς καταστατική εξίσωση με εφαρμογή των αρχών διατήρησης.

Από την αρχή διατήρησης της μάζας έχουμε ήδη τη θεμελιακή εξίσωση:

$$\frac{dh}{dt} = -\left(\frac{d}{D}\right)^2 v \quad (\Delta 19)$$



Ας επιχειρήσουμε την εφαρμογή της αρχής διατήρησης της ενέργειας, όπως τη γνωρίζουμε μέχρι τώρα από τη Φυσική. Θεωρούμε σαν όγκο ελέγχου (κινητό) τον όγκο που καταλαμβάνει το υγρό τη χρονική στιγμή t_1 (βλέπε σχήμα). Θεωρούμε τη μάζα του υγρού που υπάρχει μέσα στον όγκο ελέγχου

σταθερή, έτσι που τη χρονική στιγμή $t_2(>t_1)$ έχει μετακινηθεί ο όγκος ελέγχου στη νέα θέση t_2 . Η μάζα του υγρού που βρίσκεται μέσα στον όγκο ελέγχου είναι συνεπώς $m+\Delta m$, όπου m η μάζα που περικλείεται ανάμεσα στις επιφάνειες A και B του σχήματος. Τη χρονική στιγμή t_1 η μάζα Δm βρίσκεται ανάμεσα στις στάθμες h και $h+\Delta h$, ενώ τη χρονική στιγμή t_2 βρίσκεται ανάμεσα στις επιφάνειες B και Γ του σχήματος και κινείται με ταχύτητα u .

Τώρα, όπως γνωρίζουμε από τη Φυσική, στο βαθμό που δεν έχουμε ενεργειακές απώλειες λόγω τριβών, το άθροισμα της δυναμικής και κινητικής ενέργειας του συστήματος, δηλαδή του υγρού που βρίσκεται μέσα στον σταθερής μάζας όγκο ελέγχου, πρέπει να παραμένει σταθερό, αφού δεν υπάρχει εναλλαγή θερμότητας ή έργου με το περιβάλλον:

$$(\text{Δυναμική Ενέργεια} + \text{Κινητική Ενέργεια})|_{t_1} = (\text{Δυναμική Ενέργεια} + \text{Κινητ. Ενέργεια})|_{t_2}$$

$$\Rightarrow mg\frac{h}{2} + \Delta mg\left(h + \frac{\Delta h}{2}\right) + 0 = mg\frac{h}{2} + \frac{1}{2}\Delta mv^2 \quad (\Delta 36)$$

$$\Rightarrow g\left(h + \frac{\Delta h}{2}\right) = \frac{1}{2}v^2$$

Έχουμε δικαίωμα να θεωρήσουμε τη μάζα Δm , άρα και το Δh , όσο μικρή θέλουμε:

$\Delta m \rightarrow 0^+$, $\Delta h \rightarrow 0^+$, επομένως:

$$v = (2g)^{1/2}h^{1/2} \quad (\Delta 37)$$

Η εξίσωση ($\Delta 37$) αποτελεί βασική εξίσωση του προβλήματος μας, όπως και η ($\Delta 19$), αφού προέκυψε από εφαρμογή των αρχών διατήρησης. Η ($\Delta 37$) έχει την ίδια μορφή με την καταστατική εξίσωση ($\Delta 31$) του παραδείγματος 2 και μάλιστα η εμπειρική σταθερά K_n της καταστατικής μας εξίσωσης ($\Delta 31$) δεν είναι παρά το $(2g)^{1/2}$.

Ο συνδυασμός των δύο βασικών εξισώσεων ($\Delta 19$) και ($\Delta 37$) οδηγεί αμέσως στην τελική εξίσωση του μαθηματικού μας προτύπου που λύνει το πρόβλημα της δεξαμενής:

$$h_0^{1/2} - h^{1/2} = \left(\frac{d}{D}\right)^2 \left(\frac{g}{2}\right)^{1/2} t \quad (\Delta 38)$$

Με βάση τα δεδομένα του παραδείγματος 1 ($h_0=5m$, $D=2m$, $d=2cm$) βρίσκουμε ότι ο χρόνος αποστράγγισης της δεξαμενής ($h=0$) είναι $t=10^4 s$ (2.78 hr).

Το τελικό μαθηματικό πρότυπο που διαμορφώθηκε βασίζεται πάνω στην εφαρμογή δύο αρχών διατήρησης (μάζας και ενέργειας) και μπορούμε να το χρησιμοποιήσουμε με εμπιστοσύνη για δεξαμενές οποιουδήποτε μεγέθους. Δεν πρέπει όμως να μας διαφεύγει από την προσοχή, ότι στην εφαρμογή των αρχών διατήρησης κάναμε ορισμένες παραδοχές. Κατά

συνέπεια το μαθηματικό μας πρότυπο θα είναι ικανοποιητικό μόνο στο βαθμό που πληρούνται οι παραδοχές αυτές:

1. ρ σταθερό, όπως βέβαια και το g .

2. Καμιά εναλλαγή θερμότητας ή έργου με το περιβάλλον.

3. Το πιο σημαντικό: Καμιά ενεργειακή απώλεια λόγω τριβών. Η παραδοχή 3 δεν ισχύει σε πολλά προβλήματα ρευστομηχανικής, έτσι που, όπως θα είναι σε όλους φανερά μετά 2 χρόνια, η εξίσωση (Δ37) αποτελεί μία οριακή περίπτωση λύσης του προβλήματος (δηλαδή εφαρμογής της διατήρησης της ενέργειας) που ισχύει ικανοποιητικά μόνο για λεπτόρευστα (μη ιξώδη) υγρά. Έτσι δεν πρέπει να μας ξενίζει το γεγονός ότι στις εξισώσεις (Δ37) και (Δ38) δεν εμφανίζονται πουθενά οι ιδιότητες του υγρού (πυκνότητα, ιξώδες) ενώ διαισθητικά δικαίως θα περιμέναμε το χρόνο αποστράγγισης να είναι μεγαλύτερος για παχύρευστα (ιξώδη) ρευστά (π.χ. ορυκτέλαια) παρά για λιγότερα ιξώδη ρευστά, όπως το νερό.

ΑΣΚΗΣΕΙΣ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ Δ

Άσκηση Δ1

Κυλινδρική δεξαμενή διαμέτρου $D=3\text{m}$ και βάθους $H=5\text{m}$ περιέχει αρχικώς ($t<0$) H_2O μέχρι ύψους $h_0=1\text{m}$ και τροφοδοτείται από την κορυφή με σταθερή ογκομετρική παροχή νερού $F[\text{m}^3/\text{s}]$ για $t\geq 0$. Όταν η στάθμη του H_2O στη δεξαμενή φτάσει σε ύψος $h^*=3\text{m}$ τότε αυτόματα ανοίγει μια βαλβίδα διαμέτρου $d=5\text{ cm}$ που βρίσκεται στον πυθμένα της δεξαμενής. Η βαλβίδα αυτή αυτομάτως κλείνει αν η στάθμη του H_2O πέσει στο 1m και ξανανοίγει μόνο αν η στάθμη ξαναφτάσει τα 3m .

- α. Να βρεθεί η συνάρτηση $h(t)$ που δίνει την στάθμη της δεξαμενής σαν συνάρτηση του χρόνου πρώτου για $F=12.5\text{ l/s}$ και δεύτερο για $F=50\text{ l/s}$.
- β. Να γίνει γραφική παράσταση σε χαρτί millimetré της $h(t)$ για τις δύο τιμές του F . Μπορείτε να θεωρήσετε ότι το H_2O είναι αρκετά λεπτόρευστο (μη ιξώδες) έτσι που η ταχύτητα εκροής στον πυθμένα είναι $u = \sqrt{2gh}$.

Άσκηση Δ2

Κυλινδρικό δοχείο διαμέτρου $D=10\text{ cm}$ και ύψους $H=10\text{ cm}$ περιέχει αρχικώς κυλινδρικό κομμάτι πάγου ύψους 4 cm και διαμέτρου 4 cm . Στο δοχείο τροφοδοτούμε για $t\geq 0$ υγρό H_2O στους 0°C με παροχή $5\text{ cm}^3/\text{s}$ μέχρις ότου η στάθμη του H_2O φτάσει σε $H=8\text{ cm}$ οπότε διακόπτεται η παροχή H_2O . Τούτο συμβαίνει σε χρόνο $t-t_1$. Δεχόμαστε ότι το χρονικό αυτό διάστημα ο πάγος δε λιώνει καθόλου.

- α. Να βρεθεί το t_1 και η συνάρτηση $h(t)$ για $0\leq t\leq t_1$. (Προσοχή).
- β. Να γίνει γραφική παράσταση της $h(t)$ σε χαρτί millimetré.
- γ. Για $t\geq t_1$ το κομμάτι του πάγου λιώνει. Να βρεθεί η τελική στάθμη h_f του νερού στο δοχείο.

Δεδομένα: $\rho_{\text{H}_2\text{O}(l)} = 1,03\text{ g/cm}^3$

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}(s)} = 0.91\text{ g/cm}^3$$

Άσκηση Δ3

Κυλινδρική δεξαμενή διαμέτρου $D=3\text{m}$ και ύψους $H=3\text{m}$ είναι γνωστό πως, όταν είναι αρχικά εντελώς γεμάτη, χρειάζεται 45 min για να αδειάσει από βάνα που είναι στον πυθμένα της.

Η δεξαμενή αυτή περιέχει αρχικά ($t=0$) καθαρό H_2O μέχρι ύψους $h_0=2$ m. Σε χρόνο $t=0$ ανοίγει η βάννα του πυθμένα ενώ ταυτόχρονα αρχίζει η τροφοδοσία της δεξαμενής με υδατικό διάλυμα αιθανόλης παροχής $10\text{m}^3/\text{h}$ και περιεκτικότητας 0.2 mole % σε αιθανόλη.

Θεωρώντας προσεγγιστικά ότι η πυκνότητα του διαλύματος είναι ίση με 1 g/cc, προσδιορίστε:

- Το χρόνο t_1 που απαιτείται ώστε η στάθμη της δεξαμενής να απέχει 1% από την τελική τιμή της στη μόνιμη κατάσταση.
- Το διαφορικό ισοζύγιο μάζας της αιθανόλης (A) που είναι διαλυμένη μέσα στη δεξαμενή (Γράψτε μόνο τη διαφορική εξίσωση στην τελική μορφή. Όχι λύση).

Άσκηση Δ4

Αντιδραστήρας διαλείποντας έργου (batch) περιέχει αρχικά διάλυμα αιθανόλης συγκέντρωσης 1 mole/l. Σε χρόνο $t=0$ προστίθεται καταλύτης που επιτρέπει την οξείδωση της αιθανόλης από το διαλελυμένο οξυγόνο προς οξικό οξύ.

Ελήφθησαν οι εξής μετρήσεις:

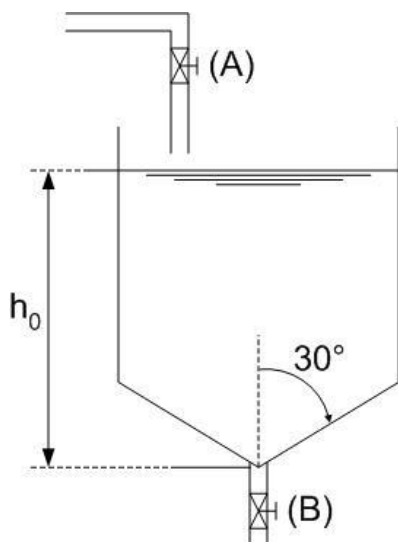
Χρόνος, t/s	Συγκέντρωση αιθανόλης $[A]/(\text{mole/l})$
0	1.0
5	0.80
10	0.67
20	0.51
30	0.39
50	0.28
70	0.21
100	0.16

Να γίνει επεξεργασία των μετρήσεων τόσο με τη διαφορική όσο και με την ολοκληρωματική μέθοδο και να βρεθεί η τάξη της αντίδρασης και η κινητική σταθερά (με σωστές μονάδες).

Άσκηση Δ5

Διαθέτουμε κυλινδρική δεξαμενή διαμέτρου 3m , ο πυθμένας της οποίας έχει κωνικό σχήμα, όπως φαίνεται στο διάγραμμα. Η δεξαμενή αδειάζει από σωλήνα διαμέτρου 4 cm του ανεστραμμένου κώνου. Σε χρόνο $t=0$, οπότε ανοίγεται η στρόφιγγα εξόδου, το ύψος του νερού στη δεξαμενή είναι $h_0=6$ m.

- Να βρεθεί πόσος χρόνος απαιτείται για να αδειάσει η δεξαμενή



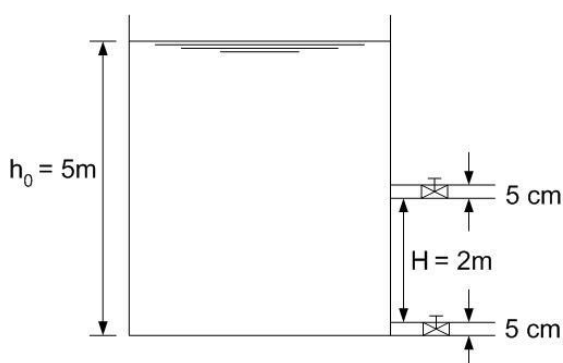
- β. Να γίνει γραφική παράσταση της στάθμης h του υγρού σαν συνάρτηση του χρόνου.
- γ. Ας υποθέσουμε ότι την χρονική στιγμή $t=0$ ($h_0=6$ m) ανοίγουμε ταυτόχρονα με την στρόφιγγα εξόδου (B) και την στρόφιγγα (A) που τροφοδοτεί τη δεξαμενή με σταθερή ογκομετρική παροχή νερού $F=3$ L/s. Βρείτε το ύψος όπου θα ισορροπήσει η στάθμη του νερού.
- δ. Σε πόσο χρόνο θα ισορροπήσει η στάθμη του νερού;

Άσκηση Δ6

Διαθέτουμε μια κυλινδρική δεξαμενή διαμέτρου 2 m, η οποία αδειάζει από ένα σωλήνα διαμέτρου 5 cm που βρίσκεται στον πυθμένα της δεξαμενής. Σε χρόνο $t=0$, οπότε ανοίγεται η στρόφιγγα εξόδου, το ύψος του νερού στη δεξαμενή είναι $h_0=5$ m.

- α. Να βρεθεί πόσος χρόνος απαιτείται για να αδειάσει η δεξαμενή.
- β. Να γίνει γραφική παράσταση της στάθμης h του υγρού στη δεξαμενή σαν συνάρτηση του χρόνου t .

Άσκηση Δ7



Η δεξαμενή της Άσκησης Δ6 έχει και μία δεύτερη κυλινδρική έξοδο σε ύψος $H=2$ m. Η διάμετρος του δεύτερου σωλήνα εξόδου είναι επίσης 5 cm.

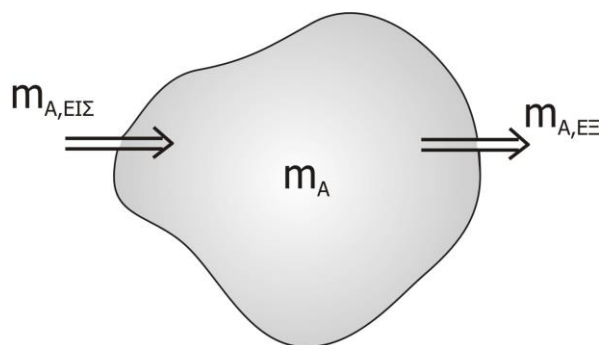
Σε χρόνο $t=0$ ανοίγουν ταυτόχρονα και οι δυο στρόφιγγες.

Επαναλάβετε το ερώτημα α της Άσκησης Δ6 και δώστε ποιοτικά την γραφική παράσταση του h συναρτήσει του χρόνου t . Σε τι διαφέρει από αυτήν του ερωτήματος Β της Άσκησης Δ6. (Για διευκόλυνση δίνεται ότι:

$$\int \frac{dh}{(h-H)^{1/2} + h^{1/2}} = \frac{2}{3H} \left[h^{3/2} - (h-H)^{3/2} \right] + c$$

Ε. ΙΣΟΖΥΓΙΑ ΜΑΖΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ

Στα περισσότερα προβλήματα Χημικής Μηχανικής, όταν εφαρμόζουμε την αρχή διατήρησης μάζας, ενδιαφερόμαστε όχι μόνο για την ολική μάζα του όγκου ελέγχου μας, αλλά επίσης για τη μάζα ενός ή περισσοτέρων χημικών ενώσεων που τυχαίνει να βρίσκεται μέσα στον όγκο ελέγχου.



Θα ονομάζουμε Ισοζύγιο μάζας μιας χημικής ένωσης A την εφαρμογή της αρχής διατήρησης της μάζας για την A μέσα σε ένα, τυχαίο αλλά συγκεκριμένο, όγκο ελέγχου. Στη διαμόρφωση του Ισοζυγίου ξεκινάμε από την αρχή διατήρησης, λαμβάνοντας υπ' όψη και τη δυνατότητα χημικής αντίδρασης:

$$m_A|_{t_2} = m_A|_{t_1} + m_{A,EIS}(t_1, t_2) - m_{A,EE}(t_1, t_2) - m_{A,ANT}(t_1, t_2)$$

$$\Rightarrow \lim_{t_2 \rightarrow t_1} \frac{m_A|_{t_2} - m_A|_{t_1}}{t_2 - t_1} = \lim_{t_2 \rightarrow t_1} \frac{m_{A,EIS}(t_1, t_2)}{t_2 - t_1} - \lim_{t_2 \rightarrow t_1} \frac{m_{A,EE}(t_1, t_2)}{t_2 - t_1} - \lim_{t_2 \rightarrow t_1} \frac{m_{A,ANT}(t_1, t_2)}{t_2 - t_1}$$

$$\Rightarrow \frac{dm_A}{dt} = \dot{m}_{A,EIS} - \dot{m}_{A,EE} - \dot{m}_{A,ANT} \quad [\text{kg/s}] \text{ ή ισοδύναμα:}$$

$$\frac{dM_A}{dt} = \dot{M}_{A,EIS} - \dot{M}_{A,EE} - \dot{M}_{A,ANT} \quad [\text{mol A/s}] \quad (E1)$$

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

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

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

Η (E1) μπορεί να γραφεί ισοδύναμα στην εξής πιο εύχρηστη μορφή:

$$\frac{d(V[A])}{dt} = F_{V,EIS}[A]_{EIS} - F_{V,EE}[A]_{EE} - r_A V \quad (E2)$$

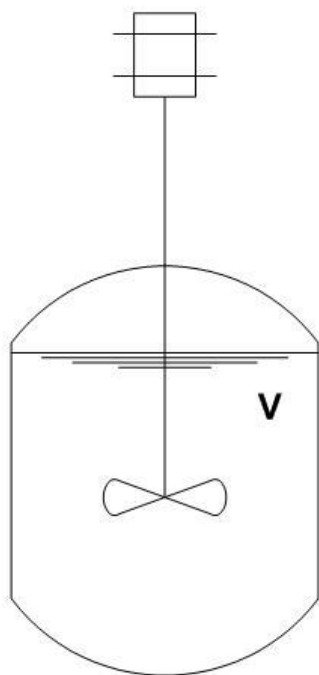
όπου: V : όγκος ελέγχου [l]
 $[A]$: Συγκέντρωση του A [mole A/l]
 $F_{v,EIS}$: Ογκομετρική παροχή εισόδου [l/s]
 $F_{v,EE}$: Ογκομετρική παροχή εξόδου [l/s]
 r_A : Ρυθμός αντίδρασης του A [mole A/l·s]

Η (E1) είναι το γενικό διαφορικό ισοζύγιο μάζας ενός συστατικού A. Εννοείται πως αν ο όγκος ελέγχου V παραμείνει σταθερός, τότε η (E1) ξαναγράφεται:

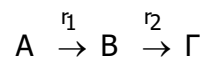
$$V \frac{d[A]}{dt} = F_{v,EIS}[A]_{EIS} - F_{v,EE}[A]_{EE} - r_A V \quad (E3)$$

Ε1. Παραδείγματα Ισοζυγίου Μάζας σε Συστήματα με Χημική Αντίδραση

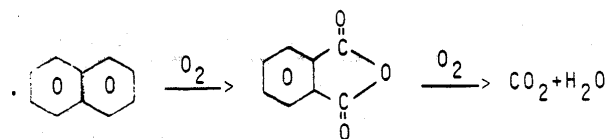
Ε1.1 Επάλληλες αντιδράσεις



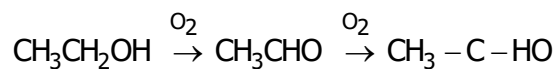
Έστω ένα κλειστό δοχείο (Αντιδραστήρας Διαλείποντος Έργου) που περιέχει αρχικά ($t=0$) μια χημική ένωση A με αρχική συγκέντρωση $[A_0]$. Έστω ακόμα ότι στο δοχείο αυτό λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις:



π.χ.



ή



Έστω επίσης ότι οι ρυθμοί των δύο αντιδράσεων r_1 και r_2

δίνονται αντίστοιχα από τις σχέσεις:

$$r_1 = K_1[A] \quad (E4)$$

$$r_2 = K_2[B] \quad \text{όπου } K_1 = 2 \text{ min}^{-1} \text{ και } K_2 = 1 \text{ min}^{-1} \quad (E5)$$

Ζητείται να βρεθεί πώς θα μεταβληθούν οι συγκεντρώσεις $[A]$, $[B]$ και $[\Gamma]$ σε συνάρτηση του χρόνου, και ποιος είναι ο άριστος χρόνος λειτουργίας t_L 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 (για το συστατικό A):

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

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

$$\text{Για το B :} \quad 0 \quad - \quad 0 \quad \quad \quad -r_2 V + r_1 V \quad \quad \quad = V \frac{d[B]}{dt}$$

$$\text{Για το Γ :} \quad 0 \quad - \quad 0 \quad \quad \quad +r_2 V \quad \quad \quad = V \frac{d[\Gamma]}{dt}$$

Αντικαθιστώντας τις εξισώσεις ρυθμού (E4) και (E5) στα παραπάνω ισοζύγια μάζας, παίρνουμε:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d[A]}{dt} = -K_1[A] \end{array} \right. \quad (E6)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d[B]}{dt} = K_1[A] - K_2[B] \end{array} \right. \quad (E7)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d[\Gamma]}{dt} = K_2[B] \end{array} \right. \quad (E8)$$

Έχουμε επίσης τις εξής τρεις οριακές (ή αρχικές) συνθήκες που απαιτούνται για τη λύση των διαφορικών εξισώσεων (E6), (E7) και (E8):

$$\text{Για} \quad t=0 \quad [A] = [A_0] \quad (E9)$$

$$\gg \quad t=0 \quad [B] = 0 \quad (E10)$$

$$\gg \quad t=0 \quad [\Gamma] = 0 \quad (E11)$$

Λύση της (E6): Η (E6) μπορεί να ξαναγραφεί:

$$\frac{d[A]}{[A]} = -K_1 dt \quad (E12)$$

Η (E12) υπάγεται στην απλούστερη κατηγορία διαφορικών εξισώσεων και λέγεται εξίσωση χωριζομένων μεταβλητών. Η λύση της βρίσκεται ευκολότατα ολοκληρώνοντας ταυτόχρονα και τα δύο μέλη:

$$\ln[A] = -K_1 t + C \quad (E13)$$

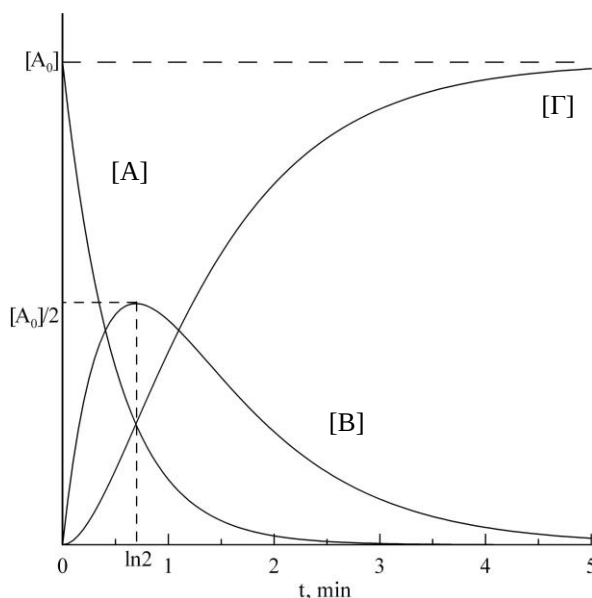
Για να βρούμε την αριθμητική τιμή της σταθεράς ολοκλήρωσης C, αρκεί να χρησιμοποιήσουμε την αρχική συνθήκη (E9). Αντικαθιστούμε την (E9) στην (E13):

$$\ln[A_0] = C \quad (E14)$$

Αντικαθιστώντας τώρα την (E14) στην (E13) βρίσκουμε:

$$\ln[A] - \ln[A_0] = -K_1 t \Rightarrow [A] = [A_0] e^{-K_1 t} \quad (E15)$$

Η (E15) είναι η λύση της (E12) με την αρχική συνθήκη (E9). Η γραφική παράσταση της (E15) φαίνεται στο σχήμα E.1. Η γενική λύση της (E12) είναι η (E13).



Σχήμα E.1: Γραφική παράσταση των (E15), (E27) και (E32).

Λύση της (E4): Αντικαθιστούμε την (E15) στην (E7), οπότε η εξίσωση που προκύπτει περιέχει δύο μόνο μεταβλητές, τη [B] και το t:

$$\frac{d[B]}{dt} = K_1 [A_0] e^{-K_1 t} - K_2 [B] \quad (E16)$$

Για ευκολία στις πράξεις διαιρούμε την (E16) με $[A_0]$ και ορίζουμε $\frac{[B]}{[A_0]} \equiv y$, οπότε

προκύπτει:

$$\frac{dy}{dt} + K_2 y = K_1 e^{-K_1 t} \quad (E17)$$

Η (E17) υπάγεται στις διαφορικές εξισώσεις της μορφής $\frac{dy}{dt} + ay = f(t)$ που λέγονται μη ομογενείς γραμμικές διαφορικές εξισώσεις πρώτης τάξης.

Ας δούμε ένα γενικά τρόπο λύσης της (E17).

Ορίζουμε την ομογενή της (E17) που είναι απλούστατα η:

$$\frac{dy}{dt} + K_2 y = 0 \quad (E18)$$

Προσέξτε πως η (E18) είναι χωριζόμενων μεταβλητών και λύνεται εύκολα. Ισχύει το εξής θεώρημα:

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

$$y(t) = y_1(t) + y_2(t) \quad (E19)$$

Λύση Ομογενούς:

$$(E18) \Rightarrow \int \frac{dy}{y} = \int -K_2 dt \Rightarrow \ln y = -K_2 t + \ln c$$

$$\text{Επομένως έχουμε} \quad y_1(t) = Ce^{-K_2 t} \quad (E20)$$

που είναι η γενική λύση ομογενούς.

Εύρεση μιας Ειδικής Λύσης της Γραμμικής (E17):

Αρκεί να βρούμε μια οποιαδήποτε συνάρτηση $y_2(t)$ που να επαληθεύει την (E17): Ας αναζητήσουμε μια $y_2(t)$ της μορφής:

$$y_2(t) = C(t) \cdot e^{-K_2 t} \quad (E21)$$

Η μορφή που επιλέγεται για την (E21) στηρίζεται στην μορφή του μη ομογενούς μέρους της (E17) δηλαδή του $K_1 e^{-K_1 t}$. Αρκεί λοιπόν να βρούμε για ποια συνάρτηση $C(t)$ η (E21) είναι λύση της (E17).

Διαφορίζουμε την (E21):

$$\frac{dy_2}{dt} = C(t) \cdot (-K_2)e^{-K_2t} + \frac{dC(t)}{dt} e^{-K_2t} \quad (E22)$$

Αντικαθιστούμε στην (E17)

$$\cancel{-K_2 C(t)e^{-K_2t}} + \frac{dC(t)}{dt} e^{-K_2t} \cancel{+ K_2 C(t)e^{-K_2t}} = K_1 e^{-K_1t} \quad (E23)$$

από την οποία προκύπτει:

$$\begin{aligned} \frac{dC(t)}{dt} &= K_1 e^{(K_2-K_1)t} \Rightarrow dC(t) = K_1 e^{(K_2-K_1)t} dt \Rightarrow \int dC(t) = \int K_1 e^{(K_2-K_1)t} dt \Rightarrow \\ C(t) &= \frac{K_1}{K_2-K_1} e^{-K_1t} \end{aligned} \quad (E24)$$

Αντικαθιστούμε την (E24) στην (E21) και βρίσκουμε τη ζητούμενη $y_2(t)$.

$$y_2(t) = \frac{K_1}{K_2-K_1} e^{-K_1t} \quad (E25)$$

Για άσκηση επαληθεύστε ότι πράγματι η (E25) ικανοποιεί την (E17).

Αντικαθιστώντας λοιπόν την (E25) και την (E20) στην (E19) βρίσκουμε τη ζητούμενη γενική λύση της γραμμικής:

$$\frac{[A]}{[A_0]} \equiv y = C e^{-K_2t} + \frac{K_1}{K_2-K_1} e^{-K_1t} \quad (E26)$$

Για να βρούμε τη σταθερά ολοκλήρωσης C, αρκεί να χρησιμοποιήσουμε την αρχική συνθήκη (E10), δηλαδή $[B] = 0$ για $t=0$:

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

Αντικαθιστώντας στην (E26):

$$\frac{[B]}{[A_0]} = \frac{K_1}{K_2-K_1} [e^{-K_1t} - e^{-K_2t}] \quad (E27)$$

Γραφική παράσταση της (E27) φαίνεται επίσης στο σχ. 7. Η (E27) παρουσιάζει μέγιστο το οποίο βρίσκουμε θέτοντας $\frac{d[B]}{dt} = 0$

$$\begin{aligned} \frac{d[B]}{dt} = 0 &\Rightarrow -K_1 e^{-K_1 t_\Lambda} + K_2 e^{-K_2 t_\Lambda} = 0 \Rightarrow \\ \Rightarrow \frac{K_1}{K_2} &= e^{(K_1 - K_2)t_\Lambda} \Rightarrow \ln\left(\frac{K_1}{K_2}\right) = (K_1 - K_2)t_\Lambda \Rightarrow \boxed{t_\Lambda = \frac{\ln(K_1/K_2)}{K_1 - K_2}} \end{aligned} \quad (E28)$$

Αντικαθιστώντας στην (E27) βρίσκουμε:

$$\left(\frac{[B]}{[A_0]}\right)_{\text{MAX}} = \dots = \left(\frac{K_1}{K_2}\right)^{\frac{K_2}{K_2 - K_1}} \quad (E29)$$

Εύρεση της $[\Gamma]$ (t): Τώρα που γνωρίζουμε τη $[B](t)$ Θα μπορούσαμε να αντικαταστήσουμε την (E27) στην (E8) και να λύσουμε ως προς τη $[\Gamma](t)$ (είναι χωριζομένων μεταβλητών).

Ακόμη ευκολότερα όμως μπορούμε να βρούμε την $[\Gamma](t)$ ως εξής: Προσθέτουμε κατά μέλη τις (E6), (E7), (E8) οπότε προκύπτει:

$$\frac{d[A]}{dt} + \frac{d[B]}{dt} + \frac{d[\Gamma]}{dt} = 0 \Leftrightarrow \frac{d}{dt}([A] + [B] + [\Gamma]) = 0 \quad (E30)$$

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

κι επειδή για $t=0$, έχουμε $[A]+[B]+[\Gamma]=[A_0]$, έπεται:

$$[A]+[B]+[\Gamma]=[A_0] \Rightarrow [\Gamma]=[A_0]-[A]-[B] \quad (E31)$$

Αντικαθιστώντας τις (E15), (E27) βρίσκουμε:

$$\frac{[\Gamma]}{[A_0]} = 1 - e^{-K_1 t} - \frac{K_1}{K_2 - K_1} [e^{-K_1 t} - e^{-K_2 t}] \Rightarrow \frac{[\Gamma]}{[A_0]} = 1 - \frac{K_2}{K_2 - K_1} e^{-K_1 t} + \frac{K_1}{K_2 - K_1} e^{-K_2 t} \quad (E32)$$

Ανάλυση Μόνιμης Κατάστασης

Εξετάζοντας τις τρεις λύσεις (E15), (E27), (E32) παρατηρούμε ότι για $t \rightarrow \infty$:

$$[A]_M \rightarrow 0$$

$$[B]_M \rightarrow 0$$

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

Αυτή είναι η μόνιμη κατάσταση του συστήματος. Παρατηρείστε ότι τη μόνιμη κατάσταση θα μπορούσαμε να την έχουμε βρεί πριν λύσουμε τις εξισώσεις, απλώς εξετάζοντας τις (E6), (E7), (E8):

$$\text{ΜΟΝΙΜΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ} \Leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} \frac{d[A]}{dt} = 0 \\ \frac{d[B]}{dt} = 0 \\ \frac{d[\Gamma]}{dt} = 0 \end{array} \right\} \Leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} [A]_M = 0 \\ [B]_M = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow [\Gamma]_M = [A_0] \quad (\text{E33})$$

Τελειώνοντας αυτή την ενότητα, ας δώσουμε και το γενικό τύπο επίλυσης των γραμμικών διαφορικών εξισώσεων πρώτης τάξης, δηλαδή:

$$\frac{dy}{dt} + P(t)y = Q(t) \quad (\text{E34})$$

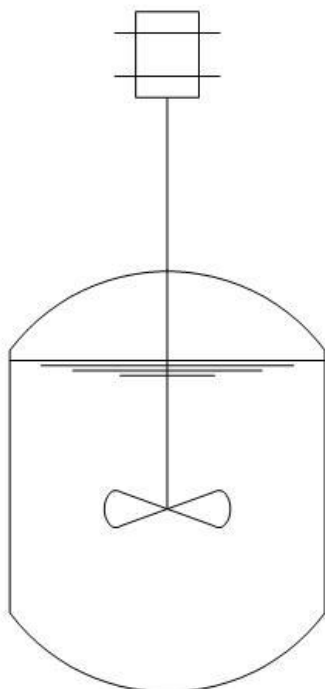
Ο γενικός τύπος είναι:

$$ye^{\int P dt} = \int Qe^{\int P dt} dt + c \quad (\text{E35})$$

όπου τα εμπεριεχόμενα ολοκληρώματα υπολογίζονται χωρίς την προσθήκη κάποιων άλλων σταθερών ολοκλήρωσης C.

E1.2 Ο κύκλος του Lotka

Εξετάζουμε τώρα ένα σύστημα χημικών αντιδράσεων που παρουσιάζει μεγαλύτερο ενδιαφέρον από το προηγούμενο παράδειγμα. Το μαθηματικό πρότυπο που θα αναλύσουμε οφείλεται στο Lotka, και από το 1921 που πρωτοδημοσιεύτηκε έχει προκαλέσει μεγάλο ενδιαφέρον όχι μόνο σε Χημικούς Μηχανικούς αλλά επίσης σε Βιολόγους και Οικονομολόγους.



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



όπου το συστατικό M_1 βρίσκεται σε μεγάλη περίσσεια, έτσι που 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 $[B]$ σε συνάρτηση του χρόνου.

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

$$V \frac{d[A]}{dt} = K_1[A]V - K_2[A][B]V \quad (E40)$$

$$V \frac{d[B]}{dt} = K_2[A][B]V - K_3[B]V \quad (E41)$$

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 στις (E40) και (E41)). Κάθε διαστατική εξίσωση μπορεί να γραφεί εύκολα σε αδιάστατη μορφή. Η διαδικασία θα φανεί από το παράδειγμα των (E40) και (E41): Μετά την προφανή απλοποίηση με το V , οι (E40) και (E41) 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 (E42) και (E43) που είναι ισοδύναμες των (E40) και (E41):

$$\frac{d([A]/[A_0])}{d(K_1 t)} = \frac{[A]}{[A_0]} - \frac{K_2[A_0]}{K_1} \cdot \frac{[A]}{[A_0]} \cdot \frac{[A]}{[A_0]} \quad (E42)$$

$$\frac{d([B]/[A_0])}{d(K_1 t)} = \frac{K_2[A_0]}{K_1} \cdot \frac{[A]}{[A_0]} \cdot \frac{[B]}{[A_0]} - \frac{K_3}{K_1} \frac{[B]}{[A_0]} \quad (E43)$$

Οι (E42) και (E43) είναι ήδη αδιάστατες εξισώσεις. Είναι φανερό ότι συμφέρει να ορίσουμε 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:

$$\varphi_1 = K_2 [A_0] / K_1$$

$$\varphi_2 = K_3 / K_1$$

οπότε οι (E42) και (E43) γράφονται ισοδύναμα:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_A}{d\tau} = C_A - \varphi_1 C_A C_B \\ \frac{dC_B}{d\tau} = \varphi_1 C_A C_B - \varphi_2 C_B \end{array} \right. \quad (E44)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_A}{d\tau} = C_A - \varphi_1 C_A C_B \\ \frac{dC_B}{d\tau} = \varphi_1 C_A C_B - \varphi_2 C_B \end{array} \right. \quad (E45)$$

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 $\varphi_1=\varphi_2=1$. Έχουμε λοιπόν να λύσουμε το σύστημα των διαφορικών εξισώσεων:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_A}{d\tau} = C_A - C_A C_B \\ \frac{dC_B}{d\tau} = C_A C_B - C_B \end{array} \right. \quad (E46)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_A}{d\tau} = C_A - C_A C_B \\ \frac{dC_B}{d\tau} = C_A C_B - C_B \end{array} \right. \quad (E47)$$

με τις αρχικές συνθήκες $C_A=1$, $C_B=0.25$ για $\tau=0$. Οι (E46) και (E47) περιγράφουν τη δυναμική συμπεριφορά του συστήματος, δηλαδή του χημικού αντιδραστήρα.

Εύρεση μόνιμης κατάστασης:

Για να βρούμε τη μόνιμη κατάσταση του συστήματος θέτουμε κατά τα γνωστά

$$\frac{dC_A}{d\tau} = \frac{dC_B}{d\tau} = 0, \text{ οπότε:}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} C_A(1 - C_B) = 0 \\ C_B(C_A - 1) = 0 \end{array} \right. \quad (E48)$$

Το σύστημα των αλγεβρικών εξισώσεων (E48) έχει δύο λύσεις:

$$\text{I. } C_A=C_B=0$$

$$\text{II. } C_A=C_B=1$$

κατά συνέπεια το σύστημά μας έχει δύο δυνατές μόνιμες καταστάσεις.

Εύρεση της δυναμικής συμπεριφοράς:

Απαλείφουμε το χρόνο διαιρώντας κατά μέλη τις (E46) και (E47):

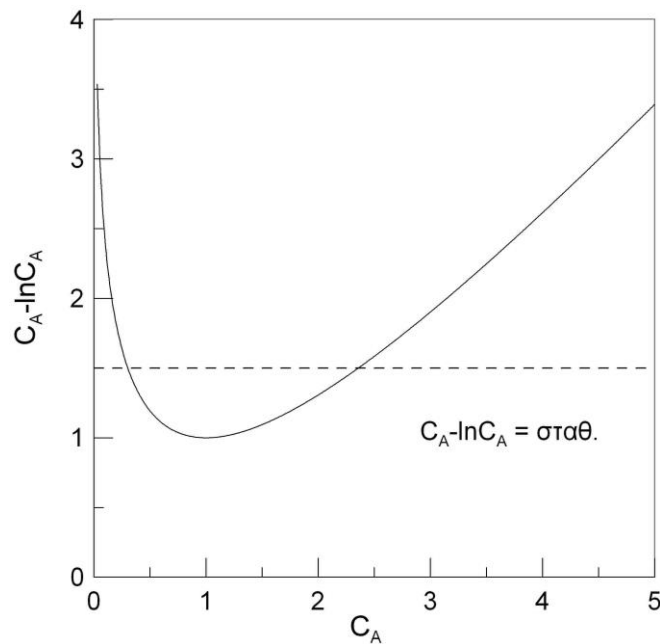
$$\frac{dC_A}{C_A(1 - C_B)} = \frac{dC_B}{C_B(C_A - 1)} \Leftrightarrow \frac{(C_A - 1)}{C_A} dC_A = \frac{(1 - C_B)}{C_B} dC_B \quad (E49)$$

Από την (E49) προκύπτει με ολοκλήρωση:

$$C_A - \ln C_A = -C_B + \ln C_B + C \quad (E50)$$

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

$$C = \frac{5}{4} + \ln 4 \approx 2.636 \quad (E51)$$

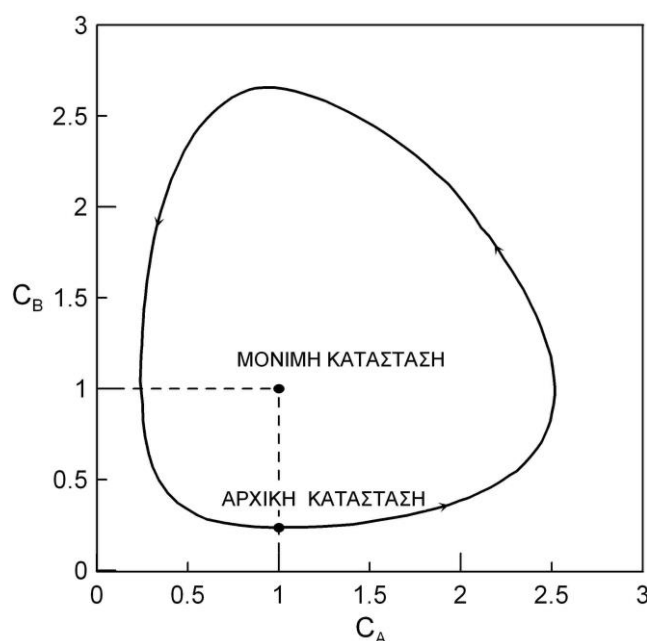


Σχήμα E.2. Γραφική παράσταση της $C_A - \ln C_A$.

Η διαφορική εξίσωση (E49) και η λύση της (E50) περιγράφουν τη μεταβολή των συγκεντρώσεων C_A, C_B , όπως ο χρόνος μεταβάλλεται. Το ενδιαφέρον είναι πως η (E50) περιγράφει μία κλειστή καμπύλη στο επίπεδο (C_A, C_B) . Η γραφική της παράσταση φαίνεται στο σχήμα 9. Για να τη βρούμε εργαζόμαστε ως εξής: Δίνουμε στο C_B τυχαίες τιμές και ακολούθως προσδιορίζουμε τις αντίστοιχες τιμές του C_A λύνοντας την εξίσωση:

$$C_A - \ln C_A = \text{σταθερά} \quad (E52)$$

είτε γραφικά με το σχήμα E.2, είτε με δοκιμή και σφάλμα. Όπως φαίνεται αμέσως από το σχήμα, ανάλογα με την τιμή της σταθεράς, η (E52) έχει δύο ή μία ή καμία ρίζα. Έτσι προκύπτουν οι τιμές των C_A, C_B που δίνονται στον πίνακα E.1, και που η γραφική τους παράσταση φαίνεται στο σχήμα E.3.



Σχήμα Ε.3: Γραφική παράσταση της (Ε51) .

Εξετάζοντας το σχήμα Ε.3 παρατηρούμε το εξής σημαντικό:

Η γραφική παράσταση της (Ε50), δηλαδή 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 $C_A=C_B=1$). Τούτο σημαίνει ότι το σύστημα ξεκινώντας από το σημείο $(1, 1/4)$ θα κινείται συνεχώς πάνω στην κλειστή καμπύλη του σχήματος Ε.3, χωρίς ποτέ οι C_A, C_B να φθάνουν σε κάποια μόνιμη, σταθερή τιμή. Το σύστημά μας 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.

ΠΙΝΑΚΑΣ Ε.1

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

Για να διαπιστώσουμε αν το σύστημα διαγράφει την τροχιά του σχήματος δεξιόστροφα ή αριστερόστροφα, αρκεί να εξετάσουμε τα πρόσημα των $\frac{dC_A}{dt}$ και $\frac{dC_B}{dt}$ σε ένα οποιοδήποτε σημείο της τροχιάς. Για ευκολία διαλέγουμε το αρχικό σημείο (1,1/4) και αντικαθιστούμε στις (E46) και (E47), οπότε:

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

$$\frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{4} - \frac{1}{4} = 0$$

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

Για να διερευνηθεί πλήρως το πρόβλημα απομένει να βρεθούν οι συναρτήσεις $C_A(t)$ και $C_B(t)$. Τούτο παρουσιάζει αρκετή δυσκολία:

Πρώτα παραγωγίζουμε την (E46):

$$\frac{d^2C_A}{dt^2} = \frac{dC_A}{dt} - C_A \frac{dC_B}{dt} - C_B \frac{dC_A}{dt} \quad (E53)$$

Ύστερα απαλείφουμε το C_B χρησιμοποιώντας την (E46) και το $\frac{dC_B}{dt}$ χρησιμοποιώντας την (E47) και την (E46).

Έτσι παίρνουμε τελικά:

$$\frac{d^2C_A}{dt^2} - \frac{1}{C_A} \left(\frac{dC_A}{dt} \right)^2 + (1 - C_A) \frac{dC_A}{dt} + C_A(C_A - 1) = 0 \quad (E54)$$

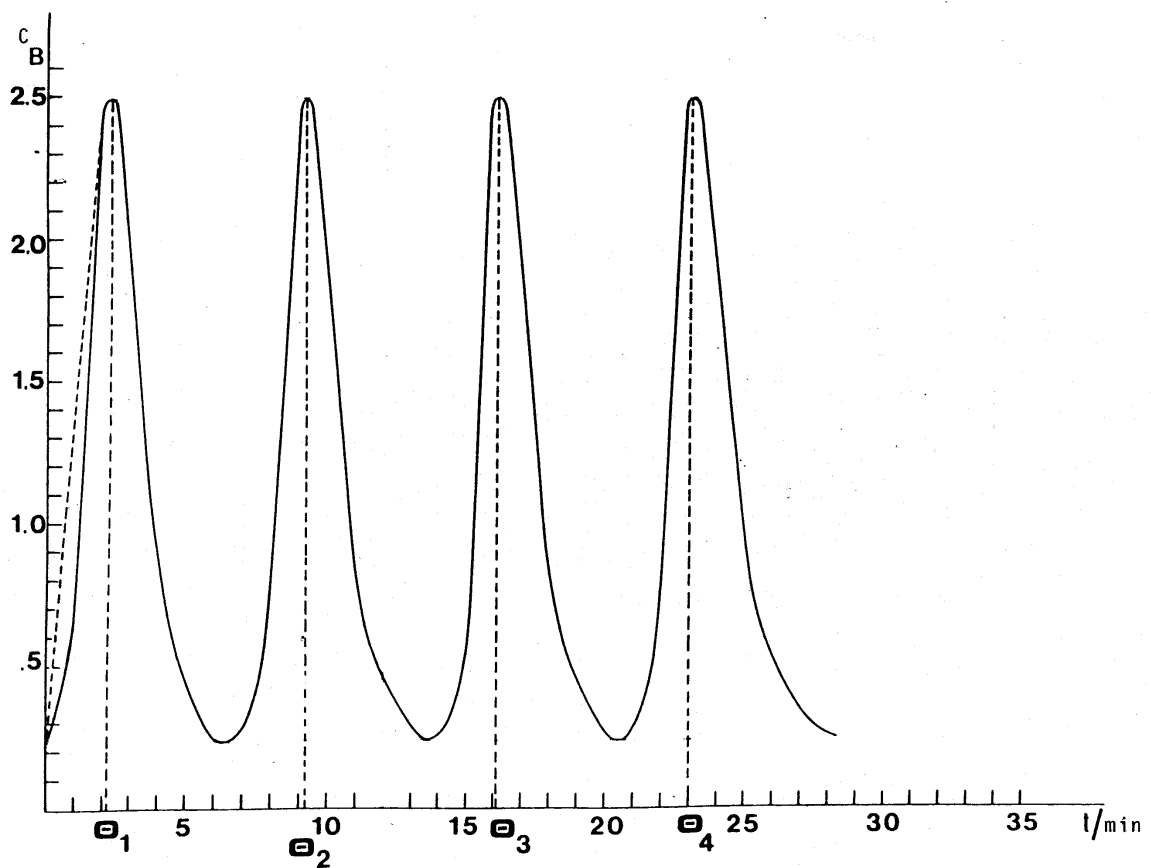
$$\text{με αρχικές συνθήκες: } t=0 \Rightarrow \begin{cases} C_A = 1 \\ \frac{dC_A}{dt} = \frac{3}{4} \end{cases} \quad (\text{γιατί;}) \quad (E55)$$

Η (E54) είναι μία μη γραμμική διαφορική εξίσωση δεύτερης τάξης και δε λύνεται αναλυτικά. Μπορούμε όμως να τη λύσουμε αριθμητικά με τη βοήθεια ηλεκτρονικού υπολογιστή. Η λύση της αντίστοιχης εξίσωσης ως προς C_B φαίνεται στο σχήμα E.4, και προέκυψε από το ακόλουθο πρόγραμμα που δόθηκε στον ηλεκτρονικό υπολογιστή. Το πρόγραμμα ολοκληρώνει τις (E46), (E47), που είναι ισοδύναμες με την (E54) 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

```



Σχήμα Ε.4. Γραφική παράσταση της $C_B(t)$

Με ενδιαφέρον, βλέπουμε ότι η περίοδος της ταλάντωσης είναι λιγότερη από 7 min, γύρω στα $2\pi \text{ min}^{-1}$. Το γιατί θα φανεί πιο κάτω.

Στην εποχή των υπολογιστών, μία τέτοια ολοκλήρωση είναι πολύ απλή. Στην εποχή των Lotka-Volterra, έπρεπε να χρησιμοποιήσουν άλλα εργαλεία και αυτό οδηγεί στο επόμενο θέμα το οποίο έχει μεγάλη σημασία ακόμη και σήμερα.

E1.3 Γραμμικοποίηση των εξισώσεων

Ορίζουμε δύο καινούργιες μεταβλητές δC_A , δC_B από:

$$C_A = C_A^0 + \delta C_A \quad (\text{E56})$$

$$C_B = C_B^0 + \delta C_B \quad (\text{E57})$$

όπου (C_A^0, C_B^0) είναι μια μόνιμη κατάσταση του συστήματος.

Μπορούμε έπειτα να αντικαταστήσουμε τις (E6) και (E7) στις (E3) και (E4) ώστε να έχουμε:

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

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

Σημειώστε ότι:

$$C_A^0 - C_A^0 \cdot C_B^0 = C_A^0 \cdot C_B^0 - C_B^0 = 0 \quad (\text{γιατί;}) \quad (\text{E58})$$

Επίσης, σ' αυτό το σημείο θα θεωρήσουμε 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:

$$\frac{d(\delta C_A)}{dt} = (1 - C_B^0) \cdot \delta C_A - C_A^0 \cdot \delta C_B \quad (\text{E59})$$

$$\frac{d(\delta C_B)}{dt} = C_B^0 \cdot \delta C_A + (C_A^0 - 1) \cdot \delta C_B \quad (\text{E60})$$

Οι εξισώσεις (E59) και (E60) είναι γραμμικές αν τις συγκρίνουμε με τις μη γραμμικές εξισώσεις (E3) και (E4).

Αλλά, έχουμε πληρώσει ένα τμήμα γι' αυτό, και έτσι είμαστε τώρα περιορισμένοι στην περιοχή γύρω από τις μόνιμες καταστάσεις.

E1.4 Ανάλυση της γραμμικής ευστάθειας

Θεωρούμε την ορίζουσα:

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

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

Παράδειγμα 1: Θεωρούμε τη μόνιμη κατάσταση $(0,0)$.

Εχουμε $\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}$. Για να βρούμε τις ιδιοτιμές:

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

Η μόνιμη κατάσταση είναι ασταθής.

Παράδειγμα 2: Θεωρούμε τη μόνιμη κατάσταση $(1,1)$

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

Η μόνιμη κατάσταση είναι γνησίως περιοδική.

Στο παράδειγμα 1 η λύση των εξισώσεων (E59) και (E60) (με συνθήκες: $\tau=0$, $\delta C_A = \varepsilon$, $\delta C_B = \varepsilon$) είναι:

$$\delta C_A = \varepsilon \cdot e^{\tau} \quad (E61)$$

$$\delta C_B = \varepsilon \cdot e^{-\tau} \quad (E62)$$

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:

$$\delta C_A = \varepsilon \cdot \eta \mu(\tau) \quad (E63)$$

$$\delta C_B = \varepsilon \cdot \sigma \nu(\tau) \quad (E64)$$

Σημειώστε ότι η περίοδος είναι 2π .

Στον πραγματικό χρόνο t , αυτό είναι $2\pi \text{ min} = 6,28 \text{ min}$, πολύ κοντά στο αποτέλεσμα της αριθμητικής ολοκλήρωσης.

Συμπέρασμα: Η περίοδος της ταλάντωσης δεν αλλάζει πολύ με τις αρχικές συνθήκες και τείνει στο 2π για $\varepsilon \rightarrow 0$.

Όταν θέλετε να εξετάσετε την ευστάθεια μιας μόνιμης κατάστασης σε ένα χημικό αντιδραστήρα, η προσέγγιση είναι παρόμοια:

Πρώτα, γραμμικοποιούμε τις εξισώσεις, έπειτα εξετάζουμε το πρόσημο του πραγματικού μέρους των ιδιοτιμών της ορίζουσας. Εάν αυτό είναι αρνητικό, η μόνιμη κατάσταση είναι ευσταθής.

ΣΥΝΤΟΜΗ ΕΠΑΝΑΛΗΨΗ ΒΑΣΙΚΩΝ ΣΧΕΣΕΩΝ ΔΙΑΦΟΡΙΣΗΣ – ΟΛΟΚΛΗΡΩΣΗΣ

ΔΙΑΦΟΡΙΣΗ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Από τις παραπάνω σχέσεις προκύπτουν αμέσως οι αντίστοιχες εξισώσεις ολοκλήρωσης:

$$\int 0dX = C$$

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

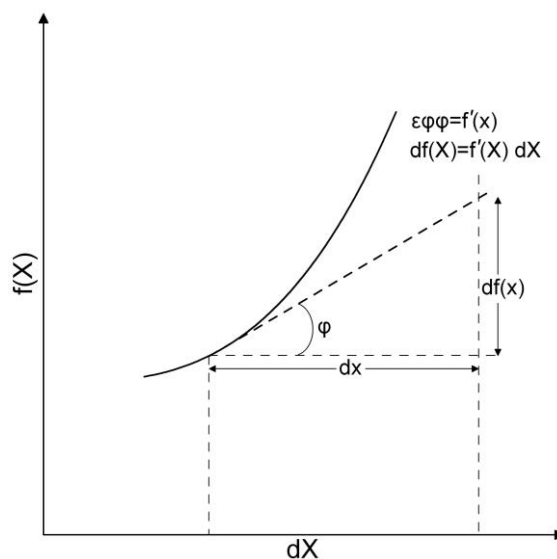
$$\int XdX = \frac{X^2}{2} + C$$

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

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

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

$$\int \sigma\upsilon\nu X dX = \eta\mu X + C \quad \int \frac{1}{\sigma\upsilon\nu^2 X} dX = \epsilon\phi X + C$$



ΑΣΚΗΣΕΙΣ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ Ε

Άσκηση Ε1

Έχουμε τη χρήση των Ισοζυγίων Μάζας για τη γενική λύση του προβλήματος του χημικού μηχανισμού $A \rightarrow B \rightarrow \Gamma$:

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

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

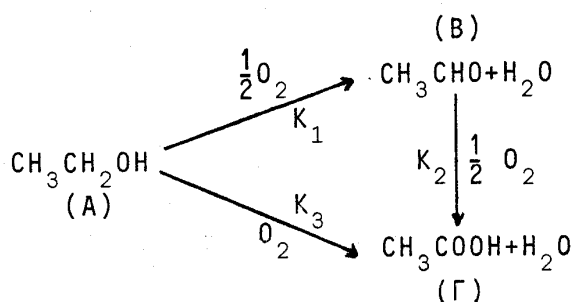
$$[\Gamma] = [A_0] \left[1 - \frac{K_2}{K_2 - K_1} e^{-K_1 t} + \frac{K_1}{K_2 - K_1} e^{-K_2 t} \right]$$

Στην εξαγωγή αυτών των εξισώσεων έγινε η παραδοχή ότι $K_1 \neq K_2$.

- α. Βρείτε τις συναρτήσεις $[A](t)$, $[B](t)$ και $[\Gamma](t)$ όταν: $K_1 = K_2 (=1 \text{ min}^{-1})$.
- β. Κάνετε γραφική παράσταση των συναρτήσεων αυτών σε χαρτί millimetre. Δίνεται $[A_0] = 0.5 \text{ mol/l}$.
- γ. Από την $[B](t)$ που έχετε βρει, και θέτοντας $\frac{d[B]}{dt} = 0$, προσδιορίστε τον άριστο χρόνο λειτουργίας t_n και τη μέγιστη τιμή του $[B]$. Εξετάστε αν τα αποτελέσματα σας είναι πράγματι σύμφωνα με τις εξισώσεις (25), (26) των σημειώσεων που επισυνάπτονται.

Άσκηση Ε2

Διαθέτουμε ένα χημικό αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας με ανάδευση (CSTR, από το continuously stirred tank reactor) όγκου $V = 2 \text{ m}^3$ στον οποίο διοχετεύουμε υδατικό διάλυμα αιθανόλης (A) με ρυθμό $F = 0.1 \text{ m}^3/\text{min}$. Η συγκέντρωση της αιθανόλης στην είσοδο είναι $[A_0] = 2 \text{ mol/l}$. Στο διάλυμα υπάρχει επίσης μικρή ποσότητα διαλυμένου καταλύτη και περίσσεια διαλυμένου O_2 έτσι που γίνονται οι αντιδράσεις:



Δίνεται πως ο ρυθμός των τριών αντιδράσεων είναι αντίστοιχα:

$$r_1 = K_1[A]$$

$$K_1 = 0.1 \text{ min}^{-1}$$

$$r_2 = K_2[B]$$

$$K_2 = 0.1 \text{ min}^{-1}$$

$$r_3 = K_3[A]$$

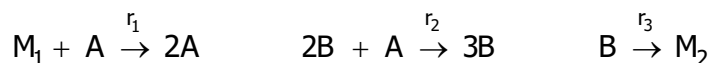
$$K_3 = 0.05 \text{ min}^{-1}$$

- Βρείτε τη σύσταση εξόδου του αντιδραστήρα
- Βρείτε την άριστη τιμή του ρυθμού παροχής F (cm^3/min) για να μεγιστοποιηθεί η περιεκτικότητα των προϊόντων σε B.
- Βρείτε τη σύσταση εξόδου αν αντί για ένα αντιδραστήρα, είχαμε δύο αντιδραστήρες σε σειρά, ο καθένας όγκου $V=1 \text{ m}^3$

Μεταβολές στην πυκνότητα του διαλύματος λόγω αλλαγής σύστασης θεωρούνται αμελητέες.

Άσκηση Ε3

Εξετάζουμε τον τροποποιημένο μηχανισμό Lotka:



όπου οι ρυθμοί r_1, r_2, r_3 δίνονται από τις σχέσεις

$$r_1 = K_1[A]$$

$$r_2 = K_2[A][B]^2$$

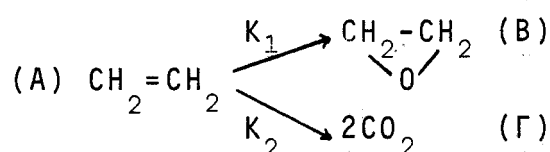
$$r_3 = K_3[B]$$

- Θεωρώντας αντιδραστήρα διαλείποντος έργου όγκου V να γραφτούν ισοζύγια μάζας για τα A και B. Κατόπιν γράψτε τα ισοζύγια σε αδιάστατη μορφή ορίζοντας $\tau=K_1t$, $C_A=[A]/[A_0]$, $C_B=[B]/[A_0]$.
- Βρείτε τις μόνιμες καταστάσεις του συστήματος.
- Γραμμικοποιήστε τα δύο αδιάστατα ισοζύγια μάζας και εξετάστε την ευστάθεια των μονίμων καταστάσεων.

Δεδομένα: $K_1 = K_2[A_0]^2 = K_3 = 1 \text{ min}^{-1}$. Σε χρόνο $t=0$, $[A] = [A_0]$, $[B] = [A_0]/4$.

Άσκηση Ε4

Μελετάται η παραγωγή αιθυλενοξειδίου μέσα σε αντιδραστήρα CSTR με οξείδωση αιθυλενίου με περίσσεια οξυγόνου.



Και οι δύο αντιδραστήρες είναι πρώτης τάξης ως προς το αιθυλένιο και μηδενικής ως προς οξυγόνο. Οι κινητικές σταθερές είναι:

$$k_1 = 10^6 \cdot \exp(-E_1/RT) \text{ s}^{-1} \quad E_1 = 58 \text{ KJ/mol}$$

$$k_2 = 10^9 \cdot \exp(-E_2/RT) \text{ s}^{-1} \quad E_2 = 87 \text{ KJ/mol}$$

Ο αντιδραστήρας έχει όγκο $V=1 \text{ m}^3$ και $F_v=1 \text{ m}^3/\text{s}$. Μεταβολές όγκου είναι αμελητέες.

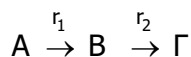
Εκφράστε την απόδοση γ του αντιδραστήρα σε αιθελενοξείδιο ($\gamma=[B]/[A_0]$) σαν συνάρτηση των V , F , K_1 , K_2 και βρείτε την άριστη θερμοκρασία λειτουργίας T του αντιδραστήρα ώστε να μεγιστοποιηθεί η απόδοση γ σε αιθελενοξείδιο.

(Υπενθυμίζεται για πιθανή διευκόλυνση στις πράξεις

$$\frac{d(\ln K_1)}{dT} = \frac{E_1}{T^2} \Rightarrow \frac{dK_1}{dT} = \frac{K_1 E_1}{T^2} \quad \frac{d(\ln K_2)}{dT} = \frac{E_2}{T^2} \Rightarrow \frac{dK_2}{dT} = \frac{K_2 E_2}{T^2})$$

Άσκηση Ε5

Μέσα σε χημικό αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας με ανάδευση (CSTR) όγκου $V=1 \text{ m}^3$ λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις



όπου

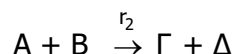
$$\begin{aligned} r_1 &= K_2[A]^2 & , & & K_2 &= 2 \text{ l/mol} \cdot \text{min} \\ r_2 &= K_1[B] & , & & K_1 &= 0.5 \text{ min}^{-1} \end{aligned}$$

Η τροφοδοσία περιέχει $[A_0]= 1.5 \text{ mol/l}$, $[B_0] = [\Gamma_0] = 0 \text{ mol/l}$. Να βρεθεί η άριστη τιμή της ογκομετρικής παροχής F_v του αντιδραστήρα (l/min) ώστε να μεγιστοποιηθεί η περιεκτικότητα των προϊόντων σε B. Ποια είναι η μέγιστη δυνατή τιμή του $[B]$ στην έξοδο του αντιδραστήρα;

Άσκηση Ε6

Το δοχείο του σχήματος περιέχει αρχικά ($t=0$) όγκο $V=1 \text{ m}^3$ διαλύματος της ένωσης A σε οργανικό διαλύτη με αρχική συγκέντρωση $[A_0]=1 \text{ mol/l}$. Σε χρόνο $t=0$ ανοίγουμε τη στρόφιγγα Σ και τροφοδοτούμε στο δοχείο σταθερή ογκομετρική παροχή $F_v=2 \text{ m}^3/\text{h}$ για

διάστημα $t_{TEΛ}=1$ h. Η τροφοδοσία περιέχει την ένωση B σε σταθερή συγκέντρωση $[B_0] = 1$ mol/l. Τα A και B αντιδρούν χημικά σύμφωνα με την αντίδραση:



όπου

$$r_2 = K[B] \quad K = 2 \text{ h}^{-1}$$

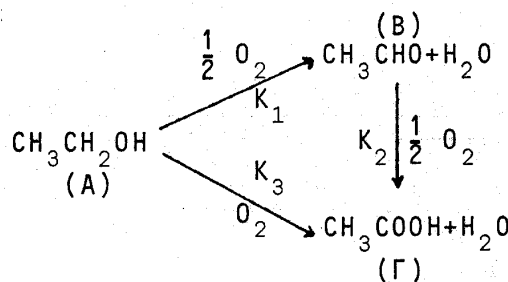
Ζητούνται

- Να γραφούν ισοζύγια μάζας για τα B και A.
- Να βρεθούν οι συναρτήσεις $[A](t)$ και $[B](t)$ για $0 \leq t < +\infty$

Σημείωση: Μπορείτε να θεωρήσετε ότι η πυκνότητα της τροφοδοσίας είναι η ίδια με την πυκνότητα του αρχικού διαλύματος και ότι η πυκνότητα του διαλύματος δεν μεταβάλλεται με την προσθήκη της τροφοδοσίας.

Άσκηση E7

Διαθέτουμε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου (batch) όγκου $V=2 \text{ m}^3$ που περιέχει διάλυμα αιθανόλης (A) αρχικής συγκέντρωσης $[A_0]=0.2 \text{ mol/l}$ και περίσσεια διαλυμένου οξυγόνου. Σε χρόνο $t=0$ προσθέτουμε μικρή ποσότητα καταλύτη, έτσι που γίνονται οι αντιδράσεις:



Δίνεται πως ο ρυθμός των τριών αντιδράσεων είναι

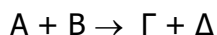
$$\begin{array}{ll}
 r_1 = K_1[A] & K_1 = 0.1 \text{ min}^{-1} \\
 r_2 = K_2[B] & K_2 = 0.1 \text{ min}^{-1} \\
 r_3 = K_3[A] & K_3 = 0.05 \text{ min}^{-1}
 \end{array}$$

Να βρεθούν οι $[A](t)$, $[B](t)$ και $\Gamma(t)$ και να προσδιορισθεί ο άριστος χρόνος λειτουργίας του αντιδραστήρα για να μεγιστοποιηθεί η $[B]$.

Μεταβολές στην πυκνότητα του διαλύματος λόγω αλλαγής σύστασης θεωρούνται αμελητέες.

Άσκηση Ε8

Θέλουμε να μελετήσουμε την κινητική της αντίδρασης



για την οποία μας είναι γνωστό ότι ο ρυθμός με τον οποίο καταναλώνεται το προϊόν A (δηλαδή η ταχύτητα της αντίδρασης) δίνεται από μια σχέση της μορφής

$$\frac{d[A]}{dt} = -K[A]^m[B]^n$$

όπου οι ποσότητες μέσα στις αγκύλες συμβολίζουν συγκεντρώσεις και ακόμα οι αριθμοί m και n είναι ακέραιοι η δε K ονομάζεται σταθερά της ταχύτητας της αντίδρασης και είναι συνάρτηση μόνο της θερμοκρασίας.

Σκοπός μας είναι να βρούμε τους ακέραιους εκθέτες m, n.

Γι' αυτό κάναμε τα εξής δύο πειράματα:

Πείραμα 1

Μετρούμε την συγκέντρωση του αντιδρώντος A σε διάφορες χρονικές στιγμές ενώ το αντιδρών B βρίσκεται σε μεγάλη περίσσεια (είναι $[B_0]^* = 2 \text{ mol/l}$).

Έτσι συμπληρώνουμε τον διπλανό πίνακα.

A/A	t(sec)	[A](mol/l)
1	0	$1.0 \cdot 10^{-3}$
2	10	$0.82 \cdot 10^{-3}$
3	30	$0.55 \cdot 10^{-3}$
4	60	$0.30 \cdot 10^{-3}$
5	100	$0.14 \cdot 10^{-3}$
6	150	$0.05 \cdot 10^{-3}$
7	200	$0.02 \cdot 10^{-3}$

Πείραμα 2

Κάνουμε τα ίδια ακριβώς μόνο που αυτή την φορά το αντιδρών A βρίσκεται σε περίσσεια ($[A_0]^* = 2 \text{ mol/l}$).

* Ο δείκτης 0 σημαίνει ότι η συγκέντρωση αναφέρεται σε χρόνο $t=0$.

Χρησιμοποιώντας τα δεδομένα των δύο πινάκων και εφαρμόζοντας την διαφορική μέθοδο να βρεθούν οι εκθέτες m και n, καθώς και η σταθερά K (με σωστές μονάδες).

A/A	t(sec)	[B](mol/l)
1	0	$1.0 \cdot 10^{-3}$
2	10	$0.82 \cdot 10^{-3}$
3	20	$0.67 \cdot 10^{-3}$
4	50	$0.37 \cdot 10^{-3}$
5	80	$0.20 \cdot 10^{-3}$
6	120	$0.04 \cdot 10^{-3}$
7	170	$0.03 \cdot 10^{-3}$
8	230	$0.01 \cdot 10^{-3}$

Υπόδειξη: Μπορούμε να θεωρήσουμε στο πείραμα 1 ότι η συγκέντρωση του αντιδρώντος B παρέμεινε σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Αυτό ισχύει προσεγγιστικά δεδομένου ότι η συγκέντρωση του B είναι κατά πολύ μεγαλύτερη της συγκέντρωσης του A.

Όμοια υπόθεση μπορεί να γίνει και στο πείραμα 2 για την συγκέντρωση του A.

ΣΤ. ΔΙΑΣΤΑΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

ΣΤ1. Διαστατική συμφωνία μαθηματικών περιγραφών

Μέχρι τώρα εξετάσαμε απλά μαθηματικά πρότυπα που περιγράφουν ορισμένα απλά φυσικά ή χημικά φαινόμενα. Οι εξισώσεις των προτύπων που χρησιμοποιήσαμε, θεμελιακές και καταστατικές είχαν ένα κοινό σημείο: Οι όροι τους είχαν φυσικές διαστάσεις. Είναι φανερό ότι για να είναι ορθή μία εξίσωση ενός προτύπου πρέπει, αλλά βέβαια δεν αρκεί, κάθε όρος της εξίσωσης να έχει τις ίδιες διαστάσεις με όλους τους άλλους. Έτσι, για παράδειγμα, η θεμελιακή εξίσωση (Δ16) του προτύπου της δεξαμενής:

$$\frac{d(\rho V)}{dt} = -\rho \dot{q} \quad \text{έχει διαστάσεις } T^{-1}ML^{-3}L^3 = ML^{-3}L^3T^{-1} \Rightarrow MT^{-1}=MT^{-1}, \text{ είναι συνεπώς}$$

διαστατικά σωστή.

Επίσης το ισοζύγιο μάζας του συστατικού Α του προτύπου του κύκλου του Lotka (Ε40):

$$\frac{d[A]}{dt} = K_1[A] - K_2[A][B] \quad \text{έχει διαστάσεις } ML^{-3}T^{-1} = T^{-1}ML^{-3} = T^{-1}M^{-1}L^3(ML^{-3})^2$$

για και η K_2 έχει διαστάσεις $[T^{-1}M^{-1}L^3]$.

Είδαμε επίσης ότι η τελευταία εξίσωση μπορεί να γραφεί ισοδύναμα στην ακόλουθη αδιάστατη μορφή:

$$\frac{d([A]/[A_0])}{d(K_1 t)} = \frac{[A]}{[A_0]} - \frac{K_2[A_0]}{K_1} \cdot \frac{[A]}{[A_0]} \cdot \frac{[B]}{[B_0]} \quad (\Sigma T1)$$

Κάθε όρος της (ΣΤ1) είναι ένας αδιάστατος (καθαρός) αριθμός. Οι νέες μεταβλητές και παράμετροι του προβλήματος είναι:

$\tau = K_1 t$: Αδιάστατη ανεξάρτητη μεταβλητή (χρόνος)

$C_A = [A]/[A_0]$, $C_B = [B]/[A_0]$: Αδιάστατες εξαρτημένες μεταβλητές

$\phi_1 = K_2[A_0]/K_1$, $\phi_2 = K_3/K_1$: Αδιάστατοι αριθμοί

Ένα άμεσα φανερό πλεονέκτημα των αδιάστατων εξισώσεων του προβλήματος του Lotka:

$$\begin{cases} \frac{dC_A}{d\tau} = C_A - \phi_1 C_A C_B \\ \frac{dC_B}{d\tau} = \phi_1 C_A C_B - \phi_2 C_B \end{cases} \quad \text{Ο.Σ.: } \tau=0, C_A = 1, C_B = 1/4$$

σε σχέση με τις διαστατικές εξισώσεις από όπου προέκυψαν:

$$\begin{cases} \frac{d[A]}{dt} = K_1[A] - K_2[A][B] & \text{Ο.Σ.: } t=0, [A] = [A_0], [B] = 1/4[A_0] \\ \frac{d[B]}{dt} = K_2[A][B] - K_3[B] \end{cases}$$

είναι το εξής:

Ενώ στην περίπτωση των διαστατικών εξισώσεων είναι απαραίτητες οι τιμές τεσσάρων παραμέτρων ($K_1, K_2, K_3, [A_0]$) για να περιγραφεί η δυναμική συμπεριφορά του συστήματος, στην περίπτωση των αδιάστατων εξισώσεων αρκεί να γνωρίζουμε τις τιμές δύο παραμέτρων, δηλαδή των αδιάστατων αριθμών φ_1 και φ_2 . Εκείνο που είναι σημαντικό να τονισθεί είναι πως σε κάθε διαστατική εξίσωση είναι πάντοτε δυνατό να γίνει ομαδοποίηση των μεταβλητών έτσι που να προκύψει μία ισοδύναμη αδιάστατη εξίσωση.

ΣΤ2. Η χρήση της Διαστατικής Ανάλυσης για την εύρεση Καταστατικών Εξισώσεων

Όπως έχει αναφερθεί προηγούμενα η διαστατική ανάλυση μας παρέχει ένα συστηματικό τρόπο αναζήτησης καταστατικών εξισώσεων για τη διαμόρφωση ενός πλήρους μαθηματικού προτύπου, όταν δεν επαρκεί προς τούτο ο αριθμός των διαθέσιμων βασικών εξισώσεων.

Ήδη γνωρίζουμε πως κάθε βασική εξίσωση ενός προτύπου μπορεί να γραφεί σε αδιάστατη μορφή. Έστω ότι απαιτούνται οι φυσικές μεταβλητές $X_1, X_2, \dots, X_n$ για την περιγραφή ενός φυσικού ή χημικού συστήματος ή φαινομένου. Στην πιο γενική περίπτωση η κάθε βασική ή καταστατική εξίσωση του προτύπου μπορεί να γραφεί στην αδιάστατη μορφή:

$$\begin{aligned} \alpha X_1^{\alpha_1} X_2^{\alpha_2} \dots X_n^{\alpha_n} &= \beta X_1^{\beta_1} X_2^{\beta_2} \dots X_n^{\beta_n} + \gamma X_1^{\gamma_1} X_2^{\gamma_2} \dots X_n^{\gamma_n} + \dots \\ &+ \varepsilon \exp(X_1^{\varepsilon_1} X_2^{\varepsilon_2} \dots X_n^{\varepsilon_n}) + \lambda \ln(X_1^{\lambda_1} X_2^{\lambda_2} \dots X_n^{\lambda_n}) + \dots \end{aligned} \quad (\Sigma\Gamma 2)$$

όπου $\alpha, \beta, \gamma, \dots, \varepsilon, \lambda, \dots$ αδιάστατοι αριθμοί και όπου βεβαίως οι αριθμοί $X_1^{\alpha_1} X_2^{\alpha_2} \dots X_n^{\alpha_n}$ κλπ. είναι επίσης αδιάστατοι.

Ας συμβολίσουμε με $y_1, y_2, \dots, y_D$ ($D < n$) τα βασικά φυσικά μεγέθη του προβλήματος (π.χ. L, M, T, Q) που οι διαστάσεις τους εμφανίζονται στα $X_1, X_2, \dots, X_n$.

Θα ισχύει γενικά:

$$\left\{ \begin{array}{l} X_1 = y_1^{\delta_{1,1}} \cdot y_2^{\delta_{1,2}} \dots y_D^{\delta_{1,D}} \\ \vdots \\ X_n = y_1^{\delta_{n,1}} \cdot y_2^{\delta_{n,2}} \dots y_D^{\delta_{n,D}} \end{array} \right\} \quad (\Sigma\Gamma 3)$$

Επομένως:

$$X_1^{a_1} X_2^{a_2} \dots X_n^{a_n} = y_1^{(a_1 \delta_{1,1} + \dots + a_n \delta_{n,1})} \cdot y_2^{(a_1 \delta_{1,2} + \dots + a_n \delta_{n,2})} \dots y_D^{(a_1 \delta_{1,D} + \dots + a_n \delta_{n,D})} \quad (\Sigma T4)$$

Επειδή όμως το $X_1^{a_1} X_2^{a_2} \dots X_n^{a_n}$ είναι εξ ορισμού αδιάστατο, έπεται ότι:

$$\left\{ \begin{array}{l} a_1 \delta_{1,1} + a_2 \delta_{2,1} + \dots + a_n \delta_{n,1} = 0 \\ a_1 \delta_{1,2} + a_2 \delta_{2,2} + \dots + a_n \delta_{n,2} = 0 \\ \vdots \\ a_1 \delta_{1,D} + a_2 \delta_{2,D} + \dots + a_n \delta_{n,D} = 0 \end{array} \right\} \quad (\Sigma T5)$$

Σημειώστε ότι οι ίδιες ακριβώς (D τον αριθμό) γραμμικές εξισώσεις πρέπει να ισχύουν (με τα ίδια $\delta_{i,j}$) και για τα $\beta_1, \dots, \beta_n$, τα $\gamma_1, \dots, \gamma_n$ κλπ. Τούτο σημαίνει ότι τα διανύσματα $[a_1, a_2, \dots, a_n]$, $[\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n]$, $[\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_n]$ είναι το καθένα ορθογώνιο με κάθε ένα από τα D διανύσματα $[\delta_{1,j}, \delta_{2,j}, \dots, \delta_{n,j}]$ ($1 \leq j \leq D$). Επομένως τα διανύσματα $[a_1, a_2, \dots, a_n]$, $[\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n]$, $[\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_n]$ ανήκουν γενικά σε ένα χώρο n-D διαστάσεων.

Στην ειδική περίπτωση η-D=1, τα διανύσματα $[a_1, a_2, \dots, a_n]$, $[\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n]$, $[\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_n]$ κλπ. είναι όλα παράλληλα μεταξύ τους, δηλαδή υπάρχουν αριθμοί B, Γ κλπ., τέτοιοι που:

$$B = \frac{\beta_1}{a_1} = \frac{\beta_2}{a_2} = \dots = \frac{\beta_n}{a_n}, \quad \Gamma = \frac{\gamma_1}{a_1} = \frac{\gamma_2}{a_2} = \dots = \frac{\gamma_n}{a_n} \quad (\Sigma T6)$$

Επομένως θέτοντας:

$$X_1^{a_1} X_2^{a_2} \dots X_n^{a_n} \equiv N \quad (\Sigma T7)$$

λαμβάνοντας από την (ΣΤ2):

$$aN = \beta N^B + \gamma N^\Gamma + \dots + \varepsilon \exp(N^E) + \lambda \ln(N^\Lambda) + \dots \quad (\Sigma T8)$$

Έστω N_0 μία ρίζα της (ΣΤ7). Τότε η εξίσωση

$$X_1^{a_1} X_2^{a_2} \dots X_n^{a_n} = N_0 \quad (\Sigma T9)$$

παριστάνει μία καταστατική εξίσωση του προβλήματος. Η αριθμητική τιμή της N_0 , θεωρητικά μεν θα μπορούσε να βρεθεί με επίλυση της (ΣΤ7), πρακτικά όμως πρέπει να προσδιορισθεί από πειράματα, εκτός αν η (ΣΤ8) τυχαίνει να μπορεί να εξαχθεί και με εφαρμογή των αρχών διατήρησης.

Τι συμβαίνει στην περίπτωση τώρα που η-D>1; Την απάντηση δίνει ένα θεώρημα που δε θα αποδείξουμε, το Θεώρημα του Buckingham, που λέγει ότι υπάρχουν G=n-D τον αριθμό ανεξάρτητες αδιάστατες ομάδες μεταβλητών της μορφής (ΣΤ8). Αν ονομάσουμε τις αδιάστατες αυτές ομάδες μεταβλητών $N_1, N_2, \dots, N_G$, τότε η (ΣΤ7) εκφράζει μια εξίσωση της μορφής:

$$N_1 = f(N_2, \dots, N_G)$$

Έτσι, ενώ στην περίπτωση $G=1$ απαιτείται ο πειραματικός προσδιορισμός μιας μόνο σταθεράς, της N_0 , στην περίπτωση $G>1$ απαιτείται ο πειραματικός προσδιορισμός μιας συνάρτησης $G-1$ μεταβλητών.

Παράδειγμα 1: Χρήση διαστατικής ανάλυσης για εύρεση καταστατικής εξίσωσης στο πρόβλημα αποστράγγισης της δεξαμενής.

Είναι φανερό πως τα βασικά φυσικά μεγέθη του προβλήματος είναι τρία: M , L και T , δηλαδή $D=3$. Δεδομένου ότι επιζητούμε μια καταστατική εξίσωση της μορφής $\dot{q}_{EE} = \dot{q}_{EE}(h)(G=1)$ πρέπει, με βάση το θεώρημα του Buckingham να επιλέξουμε $n=4$ εξαρτημένες μεταβλητές. Ας επιλέξουμε τις $\dot{q}_{EE}$, ΔP , ρ και d . Διαμορφώνουμε τώρα τον γενικό όρο $X_1^{a_1} X_2^{a_2} \dots X_n^{a_n}$ της εξίσωσης (ΣΤ2):

$$\dot{q}_{EE}^{a_1} \cdot (\Delta P)^{a_2} \cdot \rho^{a_3} \cdot d^{a_4} \quad \text{που έχει διαστάσεις}$$

$$(L^3 T^{-1})^{a_1} \cdot (ML^{-1} T^{-2})^{a_2} \cdot (ML^{-3})^{a_3} \cdot (L)^{a_4}$$

Επειδή κάθε όρος της (ΣΤ2) είναι αδιάστατος, έπεται ότι:

$$L : 3a_1 - a_2 - 3a_3 + a_4 = 0$$

$$M : a_2 + a_3 = 0$$

$$T : -a_1 - 2a_2 = 0$$

Επιλύοντας ως προς a_1 έχουμε:

$$a_2 = -\frac{1}{2}a_1$$

$$a_3 = \frac{1}{2}a_1$$

$$a_4 = -2a_1$$

Επομένως κάθε όρος της εξίσωσης (ΣΤ2) πρέπει να έχει για το πρόβλημά μας την μορφή:

$$\dot{q}_{EE}^{a_1} \cdot (\Delta P)^{-\frac{1}{2}a_1} \cdot \rho^{\frac{1}{2}a_1} \cdot d^{-2a_1} = \left[\frac{\dot{q}_{EE}}{d^2} \cdot \left(\frac{\rho}{\Delta P} \right)^{1/2} \right]^{a_1}$$

$$\text{Επομένως η } \frac{\dot{q}_{EE}}{d^2} \cdot \left(\frac{\rho}{\Delta P} \right)^{1/2} = N_0 \quad (\Sigma\Gamma 10)$$

πρέπει να είναι μια καταστατική εξίσωση, που μπορεί να ξαναγραφεί σαν:

$$\dot{q}_{EE} = N_0 d^2 \left(\frac{\Delta P}{\rho} \right)^{1/2} \quad (\Sigma T11)$$

Παίρνοντας υπ' όψη ότι $\Delta P/\rho = gh$, η (ΣΤ11) γράφεται:

$$\dot{q}_{EE} = N_0 d^2 g^{1/2} h^{1/2} \quad (\Sigma T12)$$

και επειδή $\dot{q}_{EE} = \frac{\pi d^2}{4} u$, έπεται ότι

$$u = \frac{4N_0}{\pi} g^{1/2} h^{1/2} \quad (\Sigma T13)$$

που είναι η ίδια με την

$$u = \sqrt{2} g^{1/2} h^{1/2} \quad (\Sigma T14)$$

που έχουμε βρει σε προηγούμενο κεφάλαιο, εφόσον

$$N_0 = \frac{\pi \sqrt{2}}{4}$$

Η τελευταία σχέση θα έπρεπε να βρεθεί πειραματικά.

Η διαστατική ανάλυση δεν οδηγεί αναγκαστικά σε ορθές καταστατικές εξισώσεις. Γι αυτό είναι απαραίτητο να συγκρίνουμε καταστατικές εξισώσεις που προκύπτουν από διαστατική ανάλυση με πειραματικά αποτελέσματα. Για παράδειγμα αποδείξτε:

- I. Ότι αν αντί για τις $\dot{q}_{EE}$, ΔP , ρ , d είχαμε επιλέξει σαν εξαρτημένες φυσικές μεταβλητές τις $\dot{q}_{EE}$, ΔP , ρ , h τότε θα καταλήγαμε στην "καταστατική εξίσωση" $\dot{q}_{EE} = N_0 g^{1/2} h^{1/2}$, που είναι διαστατικά ορθή, αλλά βέβαια δεν είναι σε συμφωνία με το πείραμα.
- II. Ότι αν είχαμε επιλέξει τις $\dot{q}_{EE}$, h , ρ , d , τότε θα καταλήγαμε στην "καταστατική εξίσωση" $h = d \cdot N_0$, που βέβαια και πάλι είναι εντελώς ασύμφωνη με το πείραμα.

Συμπερασματικά η κατάλληλη επιλογή εξαρτημένων φυσικών μεταβλητών είναι σημαντική για την εύρεση μιας φυσικά ορθής καταστατικής εξίσωσης με την διαστατική ανάλυση. Δυστυχώς δεν υπάρχουν προφανείς κανόνες που να μας κατευθύνουν γενικά στην κατάλληλη επιλογή.

Παράδειγμα 2: Εύρεση της καταστατικής εξίσωσης των ιδανικών αερίων με διαστατική ανάλυση.

Έστω ότι έχουμε n moles ιδανικού αερίου υπό πίεση P σε δοχείο όγκου V . Θα επιλέξουμε σα βασικά μεγέθη του προβλήματος τα M (μάζα), L (μήκος), T (χρόνος) και σαν εξαρτημένες μεταβλητές τα P , V , m (μάζα του αερίου στο δοχείο) και u (μέση ταχύτητα των μορίων στο δοχείο). Διαμορφώνουμε το γενικό όρο της εξίσωσης (ΣΤ2):

$$P^{a_1} \cdot u^{a_2} \cdot m^{a_3} \cdot V^{a_4} = (ML^{-1}T^{-2})^{a_1} \cdot (LT^{-1})^{a_2} \cdot (M)^{a_3} \cdot (L^3)^{a_4}$$

Συνεπώς:

$$M : a_1 + a_3 = 0$$

$$L : -a_1 + a_2 + 3a_4 = 0$$

$$T : -2a_1 - a_2 = 0$$

Επιλύοντας ως προς a_1 έχουμε:

$$a_2 = -2a_1$$

$$a_3 = -a_1$$

$$a_4 = a_1$$

Επομένως κάθε όρος της εξίσωσης (ΣΤ2) για το πρόβλημά μας έχει τη μορφή $(Pu^{-2}m^{-1}V)^{a_1}$, συνεπώς η ζητούμενη καταστατική εξίσωση είναι:

$$\frac{PV}{mu^2} = N_0 \quad (\Sigma T15)$$

Ένα βασικό πόρισμα της κινητικής θεωρίας των αερίων (κομμάτι της Φυσικοχημείας, Β' έτος) είναι πως η μέση κινητική ενέργεια των μορίων ενός ιδανικού αερίου είναι ανάλογη της απόλυτης θερμοκρασίας T :

$$\frac{1}{2} M_w u^2 = CT \quad (\Sigma T16)$$

όπου M_w το μοριακό βάρος του αερίου και C σταθερά. Αντικαθιστώντας στην (ΣΤ15) και παίρνοντας υπ' όψη ότι προφανώς $m = nM_w$ έχουμε:

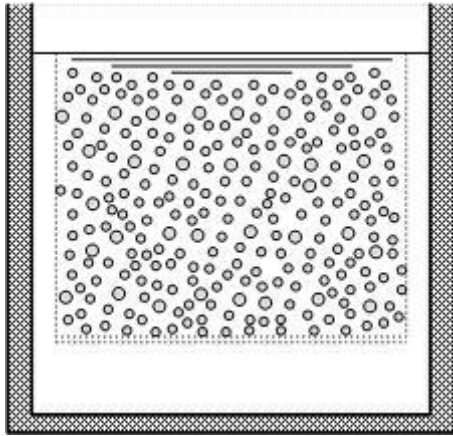
$$PV = 2N_0 C n T \quad (\Sigma T17)$$

Το πείραμα έχει δείξει ότι $2N_0 C (=R) = 8.314 \text{ J/mole}$. Όπως θα συζητήσουμε σε επόμενο κεφάλαιο η (ΣΤ17) ισχύει με καλή προσέγγιση μόνο για ορισμένα αέρια σε ψηλές θερμοκρασίες και χαμηλές πιέσεις.

Παράδειγμα 3: Εφαρμογή διαστατικής ανάλυσης στην εύρεση της ταχύτητας ανόδου φυσαλίδων μέσα σε υγρά.

Το πρόβλημα του υπολογισμού της οριακής ταχύτητας ανόδου φυσαλίδων αερίου μέσα σε υγρά εμφανίζεται συχνά στους Χημικούς Μηχανικούς (π.χ, σχεδιασμός δεξαμενών καθαρισμού λυμάτων). Η απ' ευθείας εφαρμογή των αρχών διατήρησης δεν είναι εύκολη και έτσι το πρόβλημα προσφέρεται για χρήση διαστατικής ανάλυσης με σκοπό την εύρεση καταστατικών εξισώσεων.

Οι εξαρτημένες φυσικές μεταβλητές του προβλήματος είναι:



u [LT^{-1}]	: Η ζητούμενη ταχύτητα ανόδου
d [L]	: Η διάμετρος των φυσαλίδων
ρ_L [ML^{-3}]	: Η πυκνότητα του υγρού
$[\mu L^{-1}t^{-1}]$	: Το ιξώδες του υγρού
g [LT^{-2}]	: Η επιτάχυνση της βαρύτητας
ρ_g [ML^{-3}]	: Η πυκνότητα του αερίου
μ_g [$ML^{-1}T^{-1}$]	: Το ιξώδες του αερίου

Οι δύο τελευταίες μεταβλητές μπορούν να παραλειφθούν σε πρώτη προσέγγιση. Διαισθητικά πρέπει να είναι φανερό πως οι ιδιότητες του αερίου έχουν πολύ μικρότερη επίδραση στο u από ότι οι ιδιότητες του υγρού. Αν περιλάβουμε στην ανάλυσή μας τις δύο τελευταίες μεταβλητές, τότε δύο από τις αδιάστατες ομάδες που θα προκύψουν θα είναι οι ρ_g/ρ_L και μ_g/μ_L που είναι της τάξης 10^{-3} για τα περισσότερα υγρά και αέρια.

Θα κρατήσουμε λοιπόν μόνο τις πρώτες πέντε εξαρτημένες μεταβλητές (u, d, ρ_L, μ_L, g), δηλαδή $n=5$. Τα βασικά φυσικά μεγέθη του προβλήματος είναι τρία (M, L, T), δηλαδή $D=3$. Επομένως πρέπει να υπάρχουν δύο αδιάστατες ομάδες μεταβλητών στην καταστατική εξίσωση.

Ακολουθούμε τη γνωστή διαδικασία:

$$u^{a_1} \cdot d^{a_2} \cdot \rho_L^{a_3} \cdot g^{a_4} \cdot \mu_L^{a_5} = (LT^{-1})^{a_1} (L)^{a_2} (ML^{-3})^{a_3} (LT^{-2})^{a_4} (ML^{-1}T^{-1})^{a_5} \Rightarrow$$

$$M : a_3 + a_5 = 0$$

$$L : a_1 + a_2 - 3a_3 + a_4 - a_5 = 0$$

$$T : -a_1 - 2a_4 - a_5 = 0$$

Επιλύουμε ως προς δύο οποιεσδήποτε μεταβλητές π.χ. τις

a_3 και a_4

$$a_1 = a_3 - 2a_4$$

$$a_2 = a_3 + a_4$$

$$a_5 = -a_3$$

Επομένως κάθε όρος στην αδιάστατη εξίσωση (ΣΤ2) για το σύστημά μας έχει την μορφή:

$$u^{a_3-2a_4} \cdot d^{a_3+a_4} \cdot \rho_L^{a_3} \cdot g^{a_4} \cdot \mu_L^{-a_3} = \left(\frac{\rho_L \cdot u \cdot d}{\mu_L} \right)^{a_3} \cdot \left(\frac{gd}{u^2} \right)^{a_4}$$

$$\text{Επομένως} \left(\frac{\rho_L \cdot u \cdot d}{\mu_L} \right)^{a_3} \cdot \left(\frac{u^2}{gd} \right)^{-a_4} = N_0 \quad (\Sigma T18)$$

Οι δύο αδιάστατοι αριθμοί μέσα στις παρενθέσεις εμφανίζονται συχνά σε προβλήματα Χημικής Μηχανικής και είναι γνωστοί σαν αριθμοί του Reynolds και του Froude αντίστοιχα:

$$N_{Re} \equiv \frac{\rho_L \cdot u \cdot d}{\mu_L} \quad \text{Reynolds}$$

$$N_{Fr} \equiv \frac{u^2}{gd} \quad \text{Froude}$$

Η εξίσωση (ΣΤ17) που βρήκαμε υποδηλώνει ότι, για το συγκεκριμένο πρόβλημά μας υπάρχει μία συγκεκριμένη εξίσωση που υπακούουν οι αριθμοί Reynolds και Froude:

$$N_{Fr} = f(N_{Re}) \Leftrightarrow \frac{u^2}{gd} = f\left(\frac{\rho_L u d}{\mu_L}\right) \quad (\Sigma\tau 19)$$

Μολονότι τώρα γνωρίζουμε ότι η f υπάρχει, δε γνωρίζουμε τη μορφή της. Προς τούτο πρέπει να καταφύγουμε στο πείραμα.

Γεννάται βέβαια το εύλογο ερώτημα: Δεδομένου ότι ούτως ή άλλως απαιτείται πειραματική εύρεση της συνάρτησης f , ποια είναι η χρησιμότητα της διαστατικής ανάλυσης; Γιατί να μη μελετήσουμε κατευθείαν πειραματικά την εξάρτηση της u από τις μεταβλητές d , ρ_L , μ_L ; Η απάντηση είναι πως χωρίς διαστατική ανάλυση θα χρειαζόταν να βρούμε μία συνάρτηση τριών μεταβλητών, την $u=F(d, \rho_L, \mu_L)$ ενώ τώρα έχουμε να βρούμε μία συνάρτηση μίας μεταβλητής, την (ΣΤ19). Τούτο σημαίνει από πρακτική άποψη το εξής: Αν για την εύρεση της $N_{Fr}=f(N_{Re})$ απαιτούνται 15 πειραματικές μετρήσεις, τότε για την εύρεση της $u=F(d, \rho_L, \mu_L)$ απαιτούνται συνολικά $15^3=3375$ πειραματικές μετρήσεις! Η χρησιμότητα της διαστατικής ανάλυσης είναι λοιπόν φανερή.

Η μορφή της f , που προσδιορίστηκε πειραματικά, φαίνεται στο σχήμα 10. Για μικρούς αριθμούς Reynolds ($N_{Re} < 500$) η f είναι της μορφής:

$$N_{Fr} = C_1 N_{Re} \Rightarrow u = C_1 \frac{gd^2 \rho_L}{\mu_L} \quad (\Sigma\tau 20)$$

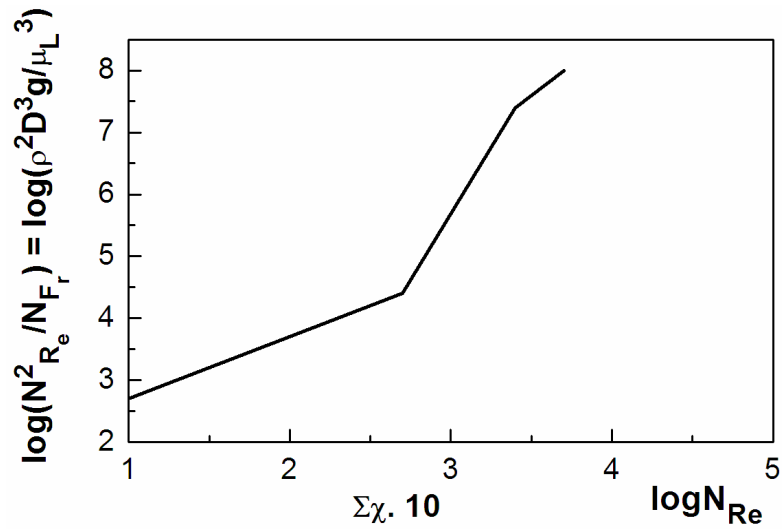
$$\text{Για } N_{Re} > 3000 \text{ η } f \text{ έχει την μορφή} \quad N_{Fr} = C_2 \Rightarrow u = C_2 \sqrt{gd} \quad (\Sigma\tau 21)$$

Για $500 < N_{Re} < 3000$ υπάρχει μία περίπου γραμμική ελάττωση του N_{Fr} με αυξανόμενο N_{Fr} .

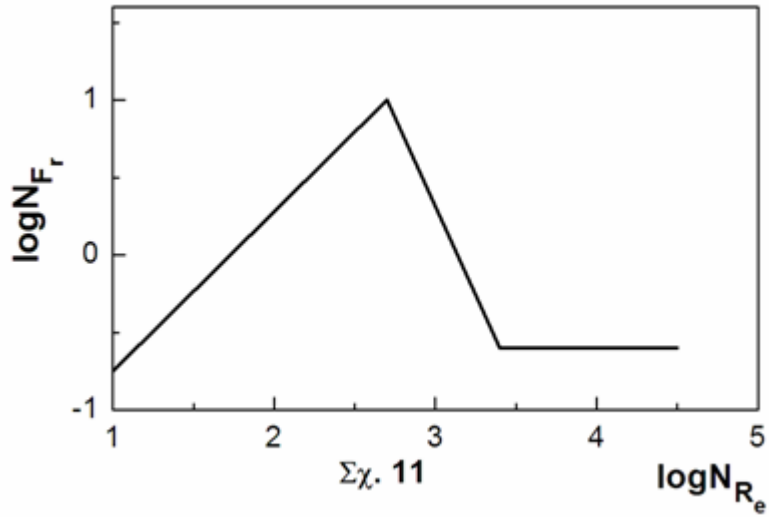
Με δεδομένα d , ρ_L , μ_L και g η εύρεση του u μπορεί να γίνει από το διάγραμμα ΣΤ.1 με τη μέθοδο της δοκιμής και σφάλματος. Μπορούμε όμως να κατασκευάσουμε ένα ισοδύναμο διάγραμμα, το ΣΤ.2, που επιτρέπει τον άμεσο προσδιορισμό του u . Προς τούτο ορίζουμε ένα νέο αδιάστατο αριθμό N :

$$N \equiv N_{Re}^2 / N_{Fr} = \frac{\rho^2 \cdot d^3 \cdot g}{\mu_L^2} \quad (\Sigma\tau 22)$$

ο οποίος δεν περιέχει το μ . Ακολουθώντας παρατηρούμε ότι $\log N = 2\log N_{Re} - \log N_{Fr}$ και εύκολα κατασκευάζουμε το διάγραμμα $(\log N_{Re}, \log N)$ από το $(\log N_{Re}, \log N_{Fr})$, όπως φαίνεται στο σχήμα ΣΤ.2.



Σχήμα ΣΤ.1



Σχήμα ΣΤ.2

ΑΣΚΗΣΕΙΣ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ ΣΤ

Άσκηση ΣΤ1

Υπολογίστε την ταχύτητα ανόδου φυσαλίδων αζώτου διαμέτρου

$$d=0.4 \text{ mm}$$

$$d=2 \text{ mm}$$

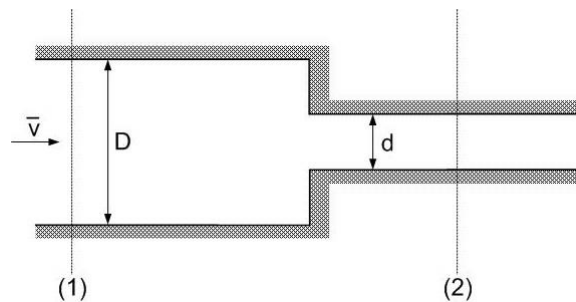
$$d=10 \text{ mm}$$

μέσα σε H_2O ($\mu=1 \text{ cp}$, $\rho=1 \text{ g/cc}$) και μέσα σε ορυκτέλαιο ($\mu = 200 \text{ cp}$, $\rho = .85 \text{ g/cc}$) ($1 \text{ cp}=10^{-3} \text{ Kg/cmAs}$) (6 περιπτώσεις)

Άσκηση ΣΤ2

Το πείραμα έδειξε ότι η πτώση πίεσης κατά μήκος μιας απότομης στένωσης σε ένα κυλινδρικό αγωγό μπορεί να εκφρασθεί σαν

$$\Delta P = P_2 - P_1 = f(\rho, \mu, \bar{v}, d, D)$$



όπου τα γεωμετρικά σύμβολα φαίνονται στην παραπάνω εικόνα και ακόμα $\bar{v}$ είναι η μέση ταχύτητα του ρευστού ενώ ρ, μ είναι η πυκνότητα και το ιξώδες του ρευστού. Να βρεθούν οι αδιάστατες ομάδες που επηρεάζουν το φαινόμενο.

Άσκηση ΣΤ3

Έστω ροή κάποιου ρευστού πυκνότητας ρ και ιξώδους μ μέσα σε ένα κυλινδρικό αγωγό. Οι παράμετροι που επηρεάζουν την πτώση πίεσης κατά μήκος του αγωγού (εκτός από τις ρ και μ) είναι η μέση ταχύτητα $\bar{v}$, το μήκος l και η διάμετρος d του αγωγού και ακόμα ένα μέγεθος e που εκφράζει την τραχύτητα της επιφάνειας του αγωγού.

Χρησιμοποιώντας διαστατική ανάλυση να βρεθούν οι αδιάστατες ομάδες που επηρεάζουν το φαινόμενο.

Z. ΙΣΟΖΥΓΙΑ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΚΑΙ Η ΒΑΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Z1. Κλειστά συστήματα – 1^{ος} Νόμος Θερμοδυναμικής

Ο πρώτος νόμος της Θερμοδυναμικής θεμελιώθηκε με βάση τα πειράματα του Joule του 19^{ου} αιώνα. Ο Joule προσέφερε μηχανικό ή ηλεκτρικό έργο σε ένα αδιαβατικά μονωμένο κλειστό σύστημα (σχήμα 1) και παρατήρησε ότι η αύξηση της θερμοκρασίας του H₂O ήταν πάντα η ίδια όταν το προσφερόμενο έργο ήταν το ίδιο. Συνεπέρανε λοιπόν ότι υπάρχει κάποια ιδιότητα του συστήματος, $\underline{U}$, τέτοια που η αλλαγή της σε μια αδιαβατική διεργασία να ισούται με το αδιαβατικά προσφερόμενο έργο, δηλαδή:

$$\Delta \underline{U} = -W_{ad} \quad (Z1)$$

όπου το αρνητικό πρόσημο υποδηλεί ότι θετικό έργο θεωρείται αυτό που δίδεται από το σύστημα στον περιβάλλον.

Με την διεξαγωγή των ίδιων πειραμάτων προσθήκης έργου αλλά τώρα υπο συνθήκες διαθερμικές (δηλαδή όχι αδιαβατικές) ο Joule παρατήρησε ότι τώρα για την επίτευξη της ίδιας ΔT , άρα $\Delta \underline{U}$, τώρα απαιτείται προσθήκη περισσότερου έργου, $-W$, δηλαδή

$$|-W| > |-W_{ad}| \quad (Z2)$$

Ο Joule λοιπόν όρισε ως ανταλλαγή θερμότητας, Q , μεταξύ του συστήματος και του περιβάλλοντος την διαφορά των δύο έργων:

$$Q = |-W| - |-W_{ad}| \quad (Z3)$$

Δηλαδή

$$Q = W - W_{ad} \quad (Z4)$$

Επομένως από την (Z1) προκύπτει:

$$\Delta \underline{U} = Q - W \quad (Z5)$$

που είναι ο 1^{ος} Νόμος της Θερμοδυναμικής για κλειστό σύστημα.

Σε διαφορική μορφή η (Z5) γράφεται

$$d\underline{U} = \delta Q - \delta W \quad (Z6)$$

όπου τα σύμβολα δQ και δW υποδηλούν ότι τα Q και W δεν είναι ιδιότητες του συστήματος αλλά είναι αλληλεπιδράσεις μεταφοράς ενέργειας μεταξύ του συστήματος και του περιβάλλοντος.

Η $\underline{U}$ είναι ιδιότητα του συστήματος και ονομάζεται Εσωτερική Ενέργεια.

Z2. Ανοικτά συστήματα

Ο 1^{ος} Νόμος, δηλαδή το ισοζύγιο ενέργειας, για ανοικτά συστήματα, προκύπτει εφαρμόζοντας τον 1^ο Νόμο για κλειστά συστήματα σε δύο διαφορετικές χρονικές στιγμές t_1 και t_2 και εξετάζοντας το όριο $t_2 \rightarrow t_1$. Η μορφή που προκύπτει είναι

$$\frac{dU}{dt} = \sum_{EI\Sigma} \dot{n}_i H_i - \sum_{EE} \dot{n}_j H_j + \dot{Q} - \dot{W}_s \quad (Z7)$$

όπου το σύμβολο U υποδηλώνει την συνολική εσωτερική ενέργεια του συστήματος (σε Joule) και η γραμμομοριακή ενθαλπία, H , (σε Joule/mol) ορίζεται από την εξίσωση:

$$H = U + PV \quad (Z8)$$

Γενικότερα μπορούμε να ορίσουμε την ολική ενέργεια, E , του συστήματος από την εξίσωση:

$$E = U + T + V \quad (Z9)$$

Όπου T είναι η συνολική κινητική ενέργεια του συστήματος και V η συνολική δυναμική ενέργεια του συστήματος. Στην περίπτωση αυτή ο 1^{ος} Νόμος για ανοικτό σύστημα παίρνει την γενική μορφή:

$$\frac{dE}{dt} = \sum_{EI\Sigma} \dot{n}_i H_i - \sum_{EE} \dot{n}_j H_j + \dot{Q} - \dot{W}_s \quad (Z10)$$

Ο δείκτης «s» έργο W_s υποδηλώνει το χρήσιμο ή αξονικό έργο (από το αγγλικό shaft) κατ' αντιδιαστολή από το γενικό έργο, W , που εμπεριέχει και το έργο που είναι απαραίτητο για την εισαγωγή και εξαγωγή του ρευστού προς και από τον όγκο ελέγχου και άρα είναι απαραίτητο για την διατήρηση της ροής και της διεργασίας.

Στην περίπτωση ροής που ευρίσκεται σε μόνιμη κατάσταση τότε ο 1^{ος} Νόμος για ανοικτό σύστημα παίρνει την μορφή:

$$\Delta H = \dot{Q} - \dot{W}_s \quad (Z11)$$

Ας σημειωθεί ότι το σύμβολο «Δ» στην περίπτωση της (Z11) αφορά σε χωρική μεταβολή ενώ στην περίπτωση της (Z5) αφορά σε χρονική μεταβολή.

Αντιστρεπτές διεργασίες

Όταν η κίνηση των ορίων ενός συστήματος είναι εξαιρετικά αργή ώστε η διεργασία να είναι οιονεί στατική, τότε η διεργασία λέγεται μηχανικά αντιστρεπτή και το έργο λέγεται αντιστρεπτό έργο και δίνεται από την σχέση:

$$dW = PdV \quad (Z12)$$

όπου P είναι η πίεση του συστήματος. Γενικά το έργο δίνεται από την σχέση:

$$W = P_p \Delta V \quad (Z13)$$

όπου P_p είναι η πίεση του περιβάλλοντος, για το οποίο η διεργασία μπορεί πάντα να θεωρηθεί μηχανικά αντιστρεπτή στον βαθμό που η P_p δεν μεταβάλλεται.

Ας σημειωθεί ότι σε μια αντιστρεπτή διεργασία το σύστημα περνά συνεχώς από καταστάσεις ισορροπίας και κατά συνέπεια η διεργασία μπορεί να απεικονίζεται με συνεχή καμπύλη στο επίπεδο PV.

Εντροπία

Η εντροπία ορίζεται από την εξίσωση:

$$dS = \frac{dQ}{T} \Bigg)_{\text{ΑΝΤΙΣΤΡΕΠΤΟ}} \quad (Z14)$$

Όταν η διαφορά της θερμοκρασίας μεταξύ του συστήματος και του περιβάλλοντος είναι αμελητέες, τότε η διεργασία λέγεται θερμικά αντιστρεπτή, οπότε η (Z6) γράφεται

$$dU = TdS - dW \quad (Z15)$$

Αν η διεργασία είναι ταυτόχρονα και μηχανικά αντιστρεπτή (εξίσωση Z12) τότε η (Z15) γράφεται

$$dU = TdS - PdV \quad (Z16)$$

Η εξίσωση αυτή είναι γνωστή και ως 1ος Νόμος για αντιστρεπτή διεργασία. Δεδομένου όμως ότι εμπεριέχει μόνο ιδιότητες του συστήματος (και όχι Q ή W) η (Z16) ισχύει και για μη αντιστρεπτές διεργασίες ανάμεσα στην ίδια αρχική και τελική κατάσταση.

Ορισμοί ενθαλπίας, ενέργειας Helmholtz, ενέργειας Gibbs

Οι σημαντικές αυτές ιδιότητες ενός συστήματος ορίζονται από τις σχέσεις:

$$H = U + PV \quad (Z17)$$

$$A = U - TS \quad (Z18)$$

$$G = U + PV - TS \quad (Z19)$$

Εξισώσεις Maxwell:

Από την (Z17) και τις ανωτέρω σχέσεις προκύπτουν οι πολύ χρήσιμες εξισώσεις:

$$dU = TdS - PdV \quad (Z20)$$

$$dH = TdS + VdP \quad (Z21)$$

$$dA = -SdT - PdV \quad (Z22)$$

$$dG = -SdT + VdP \quad (Z23)$$

Χρησιμοποιώντας την ιδιότητα $\partial^2 z / \partial x \partial y = \partial^2 z / \partial y \partial x$ προκύπτουν οι εξισώσεις του Maxwell:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_s = - \left(\frac{\partial P}{\partial s} \right)_v \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s} \right)_P \quad (Z24)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \quad \left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \quad (Z25)$$

2^{ος} Νόμος της Θερμοδυναμικής

Γενικά περιγράφεται από την σχέση:

$$\Delta S_{\text{ΟΛΙΚΟ}} = \Delta S_{\text{ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ}} + \Delta S_{\text{ΠΕΡΙΒΑΛ.}} \geq 0 \quad (Z26)$$

που περιέχει όλες τις άλλες προγενέστερες διατυπώσεις του 2^{ου} Νόμου σχετικά με την αδυναμία μεταφοράς θερμότητας από ψυχρότερο σε θερμότερο σώμα ή πλήρους μετατροπής θερμότητας σε έργο σε κυκλικές διεργασίες.

ΑΣΚΗΣΕΙΣ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ Z

Άσκηση Z1

Αποδείξτε ότι:

(α) αν ένα αέριο έχει καταστατική εξίσωση $Pf(V) = RT$ τότε η εσωτερική ενέργεια U είναι συνάρτηση της T μόνο.

(β) Αν η καταστατική εξίσωση είναι $g(P) \cdot V = RT$ τότε η ενθαλπία H είναι συνάρτηση της T μόνο.

Άσκηση Z2

Αποδείξτε ότι είναι αδύνατη η μεταφορά θερμότητας από ένα ψυχοδοχείο θερμοκρασίας T_ψ σε ένα θερμοδοχείο θερμοκρασίας $T_\theta > T_\psi$.

Άσκηση Z3

Αποδείξτε ότι ο μέγιστος βαθμός απόδοσης μηχανής που διεξάγει κυκλική διεργασία ανάμεσα σε ένα θερμοδοχείο με T_θ και ένα ψυχοδοχείο με T_ψ είναι $\eta = 1 - (T_\psi / T_\theta)$.

Η. Καταστατικές εξισώσεις πραγματικών αερίων

Η1. Συσχετισμοί πραγματικών αερίων

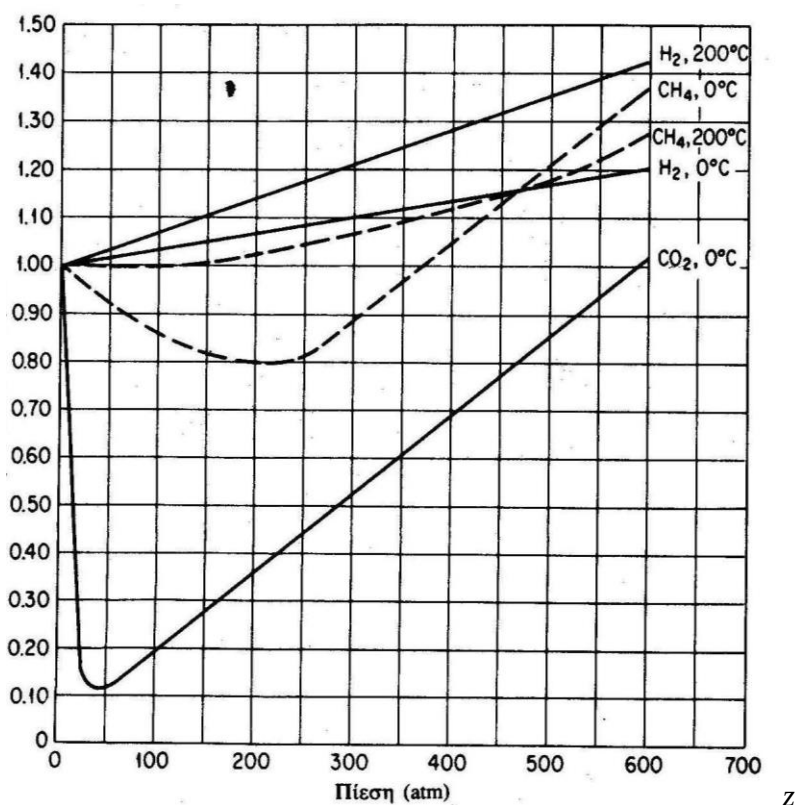
Σε υψηλές θερμοκρασίες (π.χ. $T > 300\text{ K}$) και χαμηλές πιέσεις (π.χ. $< 1\text{ bar} = 10^5\text{ Pa}$) η συμπεριφορά των περισσότερων αερίων περιγράφεται ικανοποιητικά από την καταστατική εξίσωση των τελείων αερίων:

$$P\bar{V} = nRT \quad \text{ή} \quad PV = RT \quad (\text{H1})$$

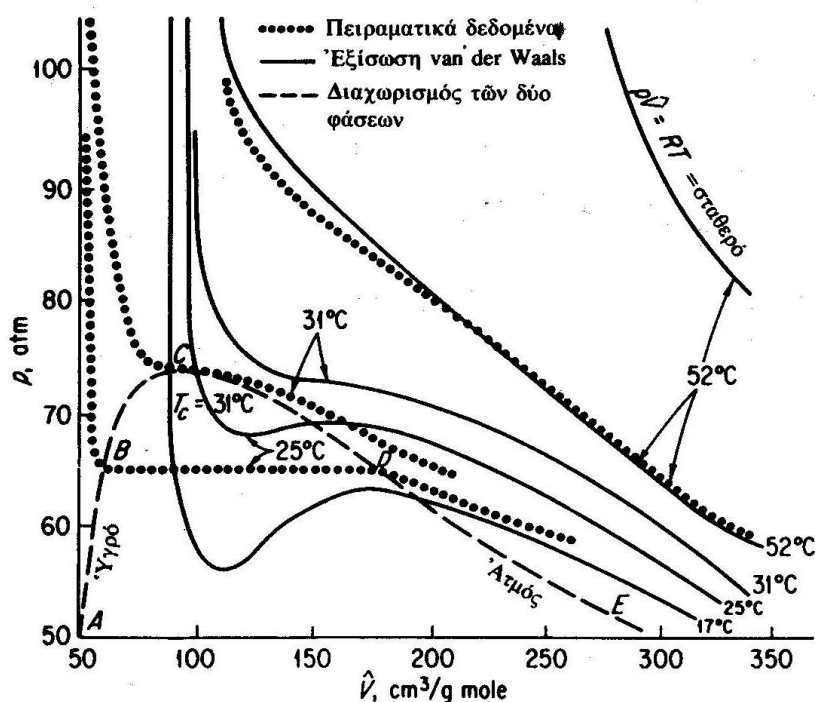
όπου $\bar{V}$ ο όγκος (m^3) και V ο γραμμομοριακός όγκος (m^3/mol) τούτο φαίνεται και στο σχήμα Η1. Σε υψηλότερες πιέσεις και χαμηλότερες θερμοκρασίες παρατηρούνται σημαντικές αποκλίσεις όπως φαίνεται στο σχήμα Η.1. Ο παράγοντας συμπιεστότητας, z , ορίζεται από την εξίσωση

$$z = \frac{PV}{RT} \quad (\text{H2})$$

και αποκλίνει σημαντικά από την μονάδα για υψηλές πιέσεις (σχ. Η.1). Τούτο οφείλεται κυρίως στην ύπαρξη σε μικρές αποστάσεις ελκτικών διαμοριακών δυνάμεων που σε μεγάλες πιέσεις και πυκνότητες οδηγούν στην υγροποίηση.



Σχήμα Η.1. Αποκλίσεις των πραγματικών αερίων από την εξίσωση των τελείων αερίων σε υψηλές πιέσεις.



Σχήμα Η.2. Ιδιότητες P-V-T του CO₂.

Οι αποκλίσεις από την ιδανικότητα φαίνονται επίσης από τις ισόθερμες καμπύλες στο σχήμα Η.2 που αφορά στο CO₂. Γιά θερμοκρασίες μάλιστα μικρότερες από την κρίσιμη θερμοκρασία του CO₂ ($T_c = 31^\circ\text{C}$) παρατηρείται συμπύκνωση και συνύπαρξη δύο φάσεων (υγρού και αερίου)

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (\text{H3})$$

Η σταθερά b (m^3/mol) εκφράζει τον όγκο που καταλαμβάνουν τα μόρια του αερίου και είναι πρακτικά ίσος με τον γραμμομοριακό όγκο του αντίστοιχου υγρού. Η σταθερά a (Pa m^3) εκφράζει την ισχύ των ελκτικών διαμοριακών δυνάμεων. Οι σταθερές αυτές μπορούν να βρεθούν για κάθε αέριο είτε με προσαρμογή πειραματικών δεδομένων στην (H3) είτε με βάση τις τιμές της κρίσιμης πίεσης (P_c), κρίσιμης θερμοκρασίας (T_c) και κρίσιμου όγκου (V_c) του αερίου.

Η δεύτερη διαδικασία χρησιμοποιεί τον ορισμό του κρίσιμου σημείου, c , ότι δηλαδή στο κρίσιμο σημείο ισχύει

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (\text{H4})$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0 \quad (\text{H5})$$

Έφαρμόζοντας τις H4 και H5 στην H3 λαμβάνουμε:

$$\frac{RT}{(V-b)^2} = \frac{2a}{V^3} \quad (H6)$$

$$\frac{2RT}{(V-b)^2} = \frac{6a}{V^4} \quad (H7)$$

απο τις οποίες με διαίρεση προκύπτει:

$$V_c = 3b \quad (H8)$$

και με λίγες πράξεις

$$RT_c = 8a / 27b \quad (H9)$$

$$P_c = a / 27b^2 \quad (H10)$$

Άρα με γνωστές τις κρίσιμες ιδιότητες μιάς ουσίας μπορεί κανείς από τις (H8), (H9) και (H10) να εκτιμήσει τις τιμές των σταθερών a και b της ουσίας.

Απαλείφοντας το RT ανάμεσα στην (H6) και την (H3) λαμβάνει κανείς την εξίσωση

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) = \frac{2a(V-b)}{V^3} \quad (H11)$$

η οποία ονομάζεται σπινοειδής καμπύλη, διέρχεται από το κρίσιμο σημείο στο επίπεδο PV και είναι ο γεωμετρικό τόπος των σημείων όπου $(\partial P / \partial V)_T = 0$. Ας σημειωθεί ότι η συνθήκη

$$(\partial P / \partial V)_T < 0 \quad (H12)$$

ονομάζεται μηχανικό κριτήριο ευσταθεία για κάθε φάση.

Όταν το κριτήριο αυτό παραβιάζεται, δηλαδή κάτω από την σπινοειδή καμπύλη, τότε η φάση είναι ασταθής και διασπάται αυθόρμητα σε δύο φάσεις, υγρού και αερίου.

H1.2 Θεώρημα αντιστοιχών καταστάσεων

Οι ανηγμένες ποσότητες P_r , T_r και V_r ορίζονται από τις σχέσεις:

$$P_r = P / P_c ; T_r = T / T_c ; V_r = V / V_c \quad (H13)$$

Το θεώρημα των αντιστοιχών καταστάσεων, που διατυπώθηκε τον 19^ο αιώνα και σήμερα γνωρίζουμε ότι αποτελεί μόνο μια προσέγγιση της πραγματικότητας, λέει ότι αν δύο ουσίες ευρίσκονται στην ίδια P_r και T_r τότε έχουν και την ίδια V_r . Με άλλα λόγια ότι υπάρχει μία συνάρτηση $F(P_r, T_r, V_r) = 0$. Το θεώρημα ισχύει ακριβώς όταν η καταστατική εξίσωση που χρησιμοποιείται για την περιγραφή των δύο ουσιών έχει μόνο δύο παραμέτρους, όπως π.χ. η εξίσωση van der Waals.

ΠΙΝΑΚΑΣ Η.1: Καταστατικές εξισώσεις (για 1 mol)

van der Waals: $\left(p + \frac{\alpha}{\hat{V}}\right)(\hat{V} - b) = RT$	Holborn: $p\hat{V} = RT\left[1 + B'p + Cp^2 + \dots\right]$
Lorentz: $P = \frac{RT}{\hat{V}^2}(\hat{V} + b) - \frac{\alpha}{\hat{V}^2}$ Diererici: $P = \frac{RT}{(\hat{V} - b)} e^{-a/\hat{V}RT}$ Berthelot: $P = \frac{RT}{(\hat{V} - b)} \frac{\alpha}{T\hat{V}^2}$	Beattie-Bridgeman: $p\hat{V} = RT + \frac{\beta}{\hat{V}} + \frac{\gamma}{\hat{V}^2} + \frac{\delta}{\hat{V}^3}$ $\beta = RTB_o - A_o - \frac{Rc}{T^2},$ όπου $\gamma = -RTB_o b + \alpha A_o - \frac{RB_o c}{T^2},$ $\delta = \frac{RB_o bc}{T^2}$
Redlich-Kwong: $\left[P + \frac{\alpha}{T^{1/2}\hat{V}(\hat{V} + b)}\right](\hat{V} - b) = RT$ όπου $\alpha = 0.4278 \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c}, b = 0.0867 \frac{RT_c}{P_c}$	Benedict-Webb-Rubin: $p\hat{V} = RT + \frac{\beta}{\hat{V}} + \frac{\sigma}{\hat{V}^2} + \frac{\eta}{\hat{V}^4} + \frac{\omega}{\hat{V}^5}$ $\beta = RTB_o - A_o - \frac{C_o}{T^2}, \sigma = bRT - \alpha + \frac{C_o}{T^2} \exp\left(-\frac{\gamma}{\hat{V}^2}\right),$ όπου $\eta = c\gamma \exp\left(-\frac{\gamma}{\hat{V}^2}\right), w = \alpha\alpha$
Kammerlingh-Onnes: $p\hat{V} = RT\left[1 + \frac{B}{\hat{V}} + \frac{C}{\hat{V}^2} + \dots\right]$	Peng-Robinson: $PV = \frac{RT}{\hat{V} - \beta} - \frac{\alpha\alpha}{\hat{V}(\hat{V} + b) + b(\hat{V} - b)},$ όπου $\alpha = 0.45724\left(\frac{R^2 T_c^2}{P_c}\right), b = 0.07780\left(\frac{RT_c}{P_c}\right),$ $\alpha = \left[1 + \kappa\left(1 - T^{1/2}\right)\right]^2, \kappa = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2,$ $\omega = \text{ακεντρικός παράγοντας}$

ΠΙΝΑΚΑΣ Η.2: Σταθερές για την εξίσωση van der Waals και Redlich-Kwong, υπολογισμένες από τον πίνακα τιμών των κρίσιμων σταθερών

	van der Waals		Redlich-Kwong	
	α^* $\left[\text{atm}\left(\frac{\text{cm}^3}{\text{gmol}}\right)^2\right]$	b^+ $\left(\frac{\text{cm}^3}{\text{gmol}}\right)$	α^+ $\left[(\text{atm})(\text{k})^{1/2}\left(\frac{\text{cm}^3}{\text{gmol}}\right)\right]$	b^+ $\left(\frac{\text{cm}^3}{\text{gmol}}\right)$
Αέρας	1.33×10^6	36.6	15.65×10^6	25.3
Αμμωνία	4.19×10^6	37.3	85.00×10^6	25.7
CO ₂	3.60×10^6	42.8	63.81×10^6	29.7
Αιθάνιο	5.50×10^6	65.1	97.42×10^6	45.1
Αιθυλένιο	4.48×10^6	57.2	76.92×10^6	39.9
Υδρογόνο	0.246×10^6	26.6	1.439×10^6	18.5
Μεθάνιο	2.25×10^6	42.8	31.59×10^6	29.6
Άζωτο	1.347×10^6	38.6	15.34×10^6	26.8
Οξυγόνο	1.36×10^6	31.9	17.12×10^6	22.1
Προπάνιο	9.24×10^6	90.7	180.5×10^6	62.7
Υδρατμός	5.48×10^6	30.6	140.9×10^6	21.1

Για μετατροπή σε psia (ft³/lb mol)² πολλαπλασιάστε επί 3.776×10^{-3} . Για μετατροπή σε ft³/lb mol πολλαπλασιάστε επί 1.60×10^{-2} .*Για μετατροπή σε psia (°R)^{1/2}(ft³/lb mol)² πολλαπλασιάστε επί 2.807×10^{-3} .

Στην περίπτωση αυτή αντικαθιστώντας τις H8, H9, H10 και H13 στην H3 παίρνουμε τελικά:

$$\left(P_r + \frac{3}{V_r^2}\right)\left(V_r - \frac{1}{3}\right) = \frac{8T_r}{3} \quad (H14)$$

η οποία εκφράζει το θεώρημα των αντιστοιχών καταστάσεων για ουσίες που περιγράφονται ικανοποιητικά από την εξίσωση van der Waals.

Ένα ενδιαφέρον στοιχείο είναι ότι ο παράγοντας συμπιεστότητας, z , που ορίζεται από την σχέση

$$z = \frac{PV}{RT} \quad (H15)$$

και ισούται με 1 για τέλεια αέρια, υπολογίζεται από τις H8, H9 και H10 ότι στο κρίσιμο σημείο ισούται με 3/8 για οποιαδήποτε ουσία:

$$z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8} \quad (H16)$$

Στην πράξη παρατηρούνται σχετικά μικρές αποκλίσεις (<30%) από την πρόβλεψη αυτή.

ΑΣΚΗΣΕΙΣ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ Η

Άσκηση Η1

- α. Εκφράστε τις σταθερές a και b της εξίσωσης Van der Waals συναρτήσει της κρίσιμης θερμοκρασίας, πίεσης και όγκου. Προσδιορίστε τα P_c , T_c και V_c του αιθανίου δεδομένου ότι για την ουσία αυτή
- $$a=5.5 \cdot 10^6 \text{ atm (cm}^3/\text{mole)}^2 \quad b=65.1 \text{ cm}^3/\text{mole}$$
- Εξηγείστε σύντομα την φυσική σημασία των σταθερών a και b
- β. Βρείτε την εξίσωση $P(v)$ της σπινοειδούς καμπύλης του αιθανίου και σχολιάστε την φυσική της σημασία.

Άσκηση Η2

- Δεδομένου ότι οι σταθερές της εξίσωσης Van der Waals για το αιθυλένιο είναι $a=4.48 \cdot 10^6 \text{ atm (cm}^3/\text{gmole)}^2$ και $b=57.2 \text{ cm}^3/\text{gmole}$.
- α. Προσδιορίστε την κρίσιμη θερμοκρασία T_c , την κρίσιμη πίεση P_c και τον κρίσιμο όγκο V_c του αιθυλενίου.
- β. Βρείτε την εξίσωση της σπινοειδούς καμπύλης του αιθυλενίου και σχολιάστε την φυσική της σημασία
- γ. Κάντε σε χαρτί millimetre γραφική παράσταση της σπινοειδούς καμπύλης καθώς και τεσσάρων ισοθέρμων Van der Waals, όπως και των αντίστοιχων ισοθέρμων Andrews. Σχεδιάστε όσο καλύτερα μπορείτε την καμπύλη (κώδωνα) που περιέχει τις καταστάσεις όπου συνυπάρχουν σε ισορροπία ατμός και υγρό.

Άσκηση Η3

Μια φιάλη αερίων όγκου 200 l περιέχει 25 kg του μη ιδανικού αερίου CO_2 υπό πίεση 50 atm. Να βρεθεί η θερμοκρασία του αερίου μέσα στην φιάλη.

- Δεδομένα: α) $T_c = 304.2 \text{ K}$ $P_c = 72.8 \text{ atm}$
β) Διαγράμματα ανηγμένων συντεταγμένων-συντελεστή συμπιεστότητας

Άσκηση Η4

Δεδομένου ότι οι σταθερές της εξίσωσης Van der Waals για το οξυγόνο είναι $a=1.36 \cdot 10^6 \text{ (cm}^3/\text{gmol)}^2$ και $b=31.9 \text{ cm}^3/\text{gmol}$ προσδιορίστε την κρίσιμη θερμοκρασία T_c , την κρίσιμη πίεση P_c και τον κρίσιμο όγκο V_c του οξυγόνου.

Επίσης σχολιάστε την φυσική σημασία των ανωτέρω σταθερών και βρείτε την εξίσωση της σπινοειδούς καμπύλης. Ποια είναι η φυσική σημασία της σπινοειδούς καμπύλης;

Άσκηση Η5

Η κρίσιμη θερμοκρασία του μεθανίου είναι 190.6 K και η κρίσιμη πίεσή του 45.4 atm. Δεχόμενοι ότι η εξίσωση Van der Waals μπορεί να περιγράψει ικανοποιητικά την συμπεριφορά του μεθανίου να βρεθούν

1. Οι σταθερές a και b της εξίσωσης Van der Waals (με σωστές μονάδες).
2. Η τιμή του κρίσιμου όγκου V (m^3/mol).
3. Κάνετε γραφική παράσταση της Van der Waals σε χαρτί millimetre για $T = T_c$ καθώς και για $T = 210 \text{ K}$, 170 K και 150 K (Αυτές οι καμπύλες λέγονται ισόθερμες). Από τις καμπύλες αυτές να βρεθεί προσεγγιστικά η πίεση βρασμού (ή συμπύκνωσης) του CH_4 στους 170 K και 150 K αντίστοιχα.

Στο ίδιο διάγραμμα σχεδιάστε προσεγγιστικά την καμπύλη (κώδωνα) που ορίζει το τμήμα επιπέδου P, V όπου συνυπάρχει ατμός και υγρό.

4. Βρείτε την αναλυτική έκφραση της σπινοειδούς καμπύλης (καμπύλης ευστάθειας) που χωρίζει μετασταθείς από ασταθείς καταστάσεις $((\partial P/\partial V)_T = 0)$ και κάνετε γραφική παράσταση της καμπύλης στο ίδιο επίπεδο. Εξηγείστε σύντομα την φυσική σημασία της σπινοειδούς καμπύλης.

Άσκηση Η6

Δίνεται ότι η κρίσιμη θερμοκρασία και πίεση του H_2O είναι αντίστοιχα

$$T_c = 647.1 \text{ K}$$

$$P_c = 217.6 \text{ atm} = 2.204 \cdot 10^7 \text{ Pa}$$

- α. Βρείτε τις σταθερές a και b της εξίσωσης Van der Waals για H_2O (με σωστές μονάδες). Επίσης βρείτε την τιμή του κρίσιμου όγκου V_c (m^3/mol) που προκύπτει από την Van der Waals
- β. Κάνετε γραφική παράσταση της εξίσωσης Van der Waals σε χαρτί millimetre για $T=T_c$, καθώς και για $T=625 \text{ K}$ και $T=550 \text{ K}$. (Αυτές οι καμπύλες λέγονται ισόθερμες). Από το διάγραμμα αυτό προσδιορίστε προσεγγιστικά την πίεση βρασμού (ή συμπύκνωσης) του H_2O στους 625 K και 550 K αντίστοιχα.

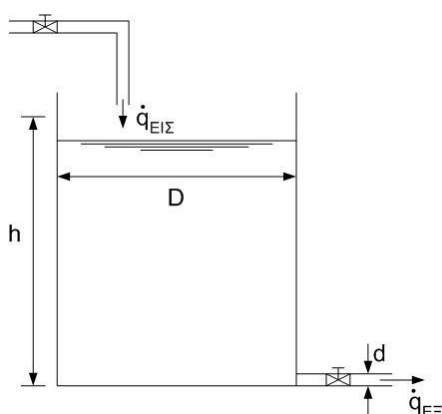
Στο ίδιο διάγραμμα σχεδιάστε προσεγγιστικά την καμπύλη (κώδωνα) που ορίζει το τμήμα του επιπέδου P, V όπου συνυπάρχουν ατμός και υγρό H_2O .

- γ. Βρείτε την αναλυτική έκφραση της σπινοειδούς καμπύλης (καμπύλης ευστάθειας) που χωρίζει μετασταθείς από ασταθείς καταστάσεις $\left(\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = 0 \right)$ και κάνετε γραφική παράσταση της καμπύλης στο ίδιο διάγραμμα.

Θ. Εφαρμογές ισοζυγίων μάζας στη μελέτη της δυναμικής συμπεριφοράς συστημάτων

Οι σκοποί του κεφαλαίου αυτού είναι βασικά δύο: Πρώτον να αποκτήσουμε ευχέρεια στη χρήση των ισοζυγίων μάζας σε μια ποικιλία εφαρμογών που ενδιαφέρουν τον Χημικό Μηχανικά και δεύτερο να εξετάσουμε πως συμπεριφέρονται δυναμικά, δηλαδή στο χρόνο, μερικά απλά συστήματα (δεξαμενές αποθήκευσης υγρών, απλοί χημικοί αντιδραστήρες). Η κατανόηση της δυναμικής συμπεριφοράς ενός συστήματος είναι απαραίτητη για τον έλεγχο (ρύθμιση) της λειτουργίας του, κάτι που είναι το αντικείμενο σημαντικού μαθήματος της Χημικής Μηχανικής.

Παράδειγμα Θ1: Γενική δυναμική συμπεριφορά στάθμης δεξαμενής:



Θεωρούμε πάλι μια κυλινδρική δεξαμενή διαμέτρου D με κυλινδρική έξοδο διαμέτρου d . Σε χρόνο $t=0$ η στάθμη του υγρού στη δεξαμενή είναι h_0 (π.χ. 0). Στη δεξαμενή τροφοδοτείται ογκομετρική παροχή εισόδου $\dot{q}_{EI\Sigma}$. Ζητείται να βρεθεί το h σαν συνάρτηση του χρόνου.

Εφαρμόζουμε το γενικό ισοζύγιο μάζας (Ε3):

$$\frac{d(\rho V)}{dt} = \rho \dot{q}_{EI\Sigma} - \rho \dot{q}_{E\Xi} \quad (\Theta 1)$$

Δεχόμενοι το ρ σταθερό και λαμβάνοντας υπ' όψη ότι

$$\dot{q}_{E\Xi} = \frac{\pi d^2}{4} u = \frac{\pi d^2}{4} (2g)^{1/2} h^{1/2} \quad \text{ξαναγράφουμε την } (\Theta 1) \text{ στη μορφή:}$$

$$\frac{dh}{dt} = \frac{4\dot{q}_{EI\Sigma}}{\pi D^2} - \frac{d^2}{D^2} (2g)^{1/2} h^{1/2} \quad (\Theta 2)$$

Η διαφορική εξίσωση ($\Theta 2$) με αρχική συνθήκη ($t=0, h=h_0$) περιγράφει την δυναμική συμπεριφορά της στάθμης h σαν συνάρτηση του χρόνου. Στην γενική περίπτωση μπορούμε να θεωρήσουμε ότι η $\dot{q}_{EI\Sigma}$ είναι μια γνωστή καθορισμένη συνάρτηση του χρόνου $\dot{q}_{EI\Sigma}(t)$ και να λύσουμε, αναλυτικά ή αριθμητικά, την ($\Theta 2$). Στο συγκεκριμένο παράδειγμα θα περιορίσουμε την ανάλυση στην περίπτωση που το $\dot{q}_{EI\Sigma}$ είναι σταθερό.

$$\text{Για ευκολία στις πράξεις ορίζουμε } \left(4\dot{q}_{EI\Sigma} / \pi D^2 \right) = A \text{ και } \frac{d^2}{D^2} (2g)^{1/2} = B, \text{ οπότε η } (\Theta 2)$$

γράφεται:

$$\frac{dh}{A - Bh^{1/2}} = dt \Rightarrow \int \frac{dh}{A - Bh^{1/2}} = \int dt \Rightarrow \int \frac{dh}{A - Bh^{1/2}} = t + C \quad (\Theta 3)$$

Για να υπολογίσουμε το αόριστο ολοκλήρωμα στο αριστερό μέλος της (Θ3), εκτελούμε τον μετασχηματισμό:

$h^{1/2} = X \Rightarrow h = X^2 \Rightarrow dh = 2XdX$, οπότε έχουμε:

$$\int \frac{dh}{A - Bh^{1/2}} = \frac{2}{B} \int \frac{XdX}{\frac{A}{B} - X} = -\frac{2}{B} \int \frac{-X + \frac{A}{B} - \frac{A}{B}}{\frac{A}{B} - X} dX = -\frac{2}{B} \int dX + \frac{2A}{B^2} \int \frac{dX}{\frac{A}{B} - X} \quad (\Theta 4)$$

Επομένως:

$$-\frac{2}{B}X - \frac{2A}{B^2} \ln\left(\frac{A}{B} - X\right) = t + C \quad (\Theta 5)$$

Λαμβάνοντας υπ' όψη την αρχική συνθήκη ($h=h_0$ για $t=0$) υπολογίζουμε την σταθερή ολοκλήρωσης C και παίρνουμε τελικά:

$$-\frac{2}{B}(h^{1/2} - h_0^{1/2}) - \frac{2A}{B^2} \ln \frac{\frac{A}{B} - h^{1/2}}{\frac{A}{B} - h_0^{1/2}} = t \quad (\Theta 6)$$

ή ισοδύναμα:

$$-\frac{2^{1/2}D^2}{d^2g^{1/2}}(h^{1/2} - h_0^{1/2}) - \frac{4\dot{q}_{EIS}D^2}{pd^4g} \ln \frac{\frac{A}{B} - h^{1/2}}{\frac{A}{B} - h_0^{1/2}} = t \quad (\Theta 7)$$

Η (Θ7) περιγράφει τη μεταβολή του h από την αρχική τιμή h_0 σε κάποια τελική τιμή στη μόνιμη κατάσταση, την τιμή $h_m = (A/B)^2 = (4\dot{q}_{EIS}/pd^2(2g)^{1/2})^2$. Τούτο φαίνεται αμέσως και από την εξίσωση (Θ2) αν θέσουμε:

$$\frac{dh}{dt} = 0 \Rightarrow h_m = (4\dot{q}_{EIS}/pd^2(2g)^{1/2})^2$$

Γραφική παράσταση της (Θ7) δίνεται στο σχήμα για δύο διαφορετικές αρχικές τιμές του $h=h_0$. Αξίζει να σημειωθεί ότι η παράσταση της (Θ7) δεν μπορεί να τιμήσει την $h=h_m$ για καμία πεπερασμένη τιμή του t , συνεπώς η στάθμη προσεγγίζει πάντα ασυμπτωτικά την h_m , χωρίς να μπορεί να ταλαντώνεται γύρω από αυτήν.

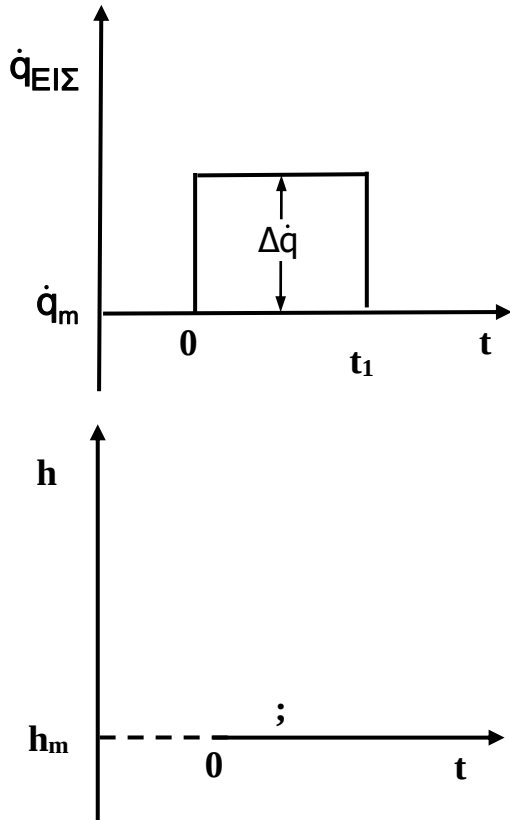
Τέλος αξίζει να σημειωθεί ότι η παράμετρος $\tau = (4\dot{q}_{EIS}/D^2)/(pd^4g)$ του δευτέρου όρου της (Θ7) έχει διαστάσεις χρόνου και μπορούμε να την ονομάσουμε χρονική σταθερά του συστήματος. Όσο μικρότερη είναι η τ , τόσο ταχύτερη είναι η πορεία του συστήματος προς την τελική μόνιμη κατάσταση.

Παράδειγμα Θ2: Δυναμική απόκριση στάθμης δεξαμενής σε μικρές μεταβολές της τροφοδοσίας. Η έννοια της γραμμικοποίησης.

Εξετάζουμε την ίδια δεξαμενή του προηγούμενου παραδείγματος και υποθέτουμε πως έχει αποκατασταθεί μόνιμη κατάσταση. Η στάθμη h βρίσκεται σε κάποια επιθυμητή τιμή h_m και η παροχή εισόδου $\dot{q}_{ΕΙΣ}$ έχει την τιμή:

$$\dot{q}_{ΕΙΣ} = \dot{q}_m = \frac{\pi}{4} d^2 (2g)^{1/2} h_m^{1/2} \quad (\Theta 8)$$

που από το ισοζύγιο μάζας (Θ2) μας εξασφαλίζει την διατήρηση της μόνιμης κατάστασης.



Θα εξετάσουμε την μεταβολή της στάθμης h σαν συνάρτηση του χρόνου αν η ογκομετρική παροχή εισόδου $\dot{q}_{ΕΙΣ}$ μεταβληθεί από την επιθυμητή τιμή της $\dot{q}_m$ σε μία νέα τιμή $\dot{q}_m + \Delta \dot{q}$, όπως δείχνει το σχήμα. Τέτοιες τυχαίες και συνήθως απρόβλεπτες μεταβολές στην τροφοδοσία συμβαίνουν στην πράξη σε όλες τις βιομηχανικές φυσικές και χημικές διεργασίες. Είναι σημαντικό να γνωρίζουμε πως μια τέτοια μεταβολή επηρεάζει τη λειτουργία του συστήματος που εξετάζουμε.

Στο πρόβλημά μας συμφέρει να ορίσουμε μία νέα μεταβλητή δh από την σχέση:

$$\delta h \equiv h - h_m \quad (\Theta 9)$$

και να γράψουμε το ισοζύγιο μάζας υπό τη μορφή:

$$\pi \frac{D^2}{4} \frac{dh}{dt} = \dot{q}_{ΕΙΣ} - \dot{q}_{ΕΞ} \Rightarrow \pi \frac{D^2}{4} \frac{d(h_m + \delta h)}{dt} = \dot{q}_m + \Delta \dot{q} - \dot{q}_{ΕΞ} \quad (\Theta 10)$$

Γνωρίζουμε ότι στη μόνιμη κατάσταση ($t < 0$) $\dot{q}_{ΕΞ} = \dot{q}_{ΕΙΣ} = \dot{q}_m$. Ας ορίσουμε λοιπόν μία νέα μεταβλητή $\delta \dot{q}$ από τη σχέση:

$$\delta \dot{q} = \dot{q}_{ΕΞ} - \dot{q}_m \quad (\Theta 11)$$

οπότε η (Θ10) γράφεται:

$$\pi \frac{D^2}{4} \frac{d(\delta h)}{dt} = \Delta \dot{q} - \delta \dot{q} \quad (\Theta 12)$$

Υπενθυμίζεται ότι το $\Delta \dot{q}$ είναι μία σταθερά, ενώ το δh και $\delta \dot{q}$ είναι οι νέες μεταβλητές μας. Για να προχωρήσουμε πρέπει, κατά τα γνωστά, να εκφράσουμε το $\delta \dot{q}$ σαν συνάρτηση του δh . Προς τούτο γνωρίζουμε ότι γενικά:

$$\dot{q}_{\text{EE}} = \pi \frac{d^2}{4} (2g)^{\frac{1}{2}} h^{\frac{1}{2}} \quad (\Theta 13)$$

Από τις (Θ9), (Θ12) και (Θ13) προκύπτει ότι:

$$\delta \dot{q} = \frac{\pi d^2}{4} (2g)^{\frac{1}{2}} \left[(h_m + \delta h)^{\frac{1}{2}} - h_m^{\frac{1}{2}} \right] \quad (\Theta 14)$$

Θα μπορούσαμε λοιπόν να αντικαταστήσουμε την (Θ14) στο ισοζύγιο μάζας (Θ12) και να προχωρήσουμε όπως στο προηγούμενο παράδειγμα, όπου οι πράξεις ήταν αρκετά επίπονες λόγω των ριζικών. Υπάρχει όμως και μία άλλη πορεία, ουσιαστικά απλούστερη, όπου θα εκμεταλλευτούμε το γεγονός ότι $|\delta \dot{q}| \ll |\dot{q}_m|$ και $|\delta h| \ll h_m$. Η πορεία αυτή, που ακολουθούμε συχνά σε προβλήματα Χημικής Μηχανικής, ονομάζεται γραμμικοποίηση και στηρίζεται σε ένα βασικό θεώρημα των Μαθηματικών, το θεώρημα του Taylor:

Θεώρημα Taylor: Αν μία συνάρτηση $y(X)$ είναι άπειρες φορές παραγωγίσιμη στο $X=X_0$, τότε ισχύει

$$y - y_0 = \left(\frac{dy}{dX} \right)_{X_0} \cdot (X - X_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 y}{dX^2} \right)_{X_0} \cdot (X - X_0)^2 + \dots + \frac{1}{n!} \left(\frac{d^n y}{dX^n} \right)_{X_0} \cdot (X - X_0)^n + \dots \quad (\Theta 15)$$

Από την (Θ15) είναι φανερό πως αν $|X - X_0| \ll |X_0|$ (π.χ. αν $|X - X_0| < \frac{1}{10} < |X_0|$)

τότε, γενικά, το $y - y_0$ μπορεί να προσεγγιστεί ικανοποιητικά από τη σχέση:

$$y - y_0 \approx \left(\frac{dy}{dX} \right)_{X_0} \cdot (X - X_0) \quad (\Theta 16)$$

Στην περίπτωση μας

$$\dot{q}_{\text{EE}} - \dot{q}_m = \left(\frac{d\dot{q}_{\text{EE}}}{dh} \right)_{h_m} \cdot (h - h_m) \Rightarrow \delta \dot{q} = \left(\frac{1}{2} \frac{\pi d^2}{4} (2g)^{\frac{1}{2}} h^{-\frac{1}{2}} \right)_{h_m} \cdot \delta h \Rightarrow \delta \dot{q} = \frac{\pi d^2 (2g)^{\frac{1}{2}}}{8 h_m^{\frac{1}{2}}} \cdot \delta h \quad (\Theta 17)$$

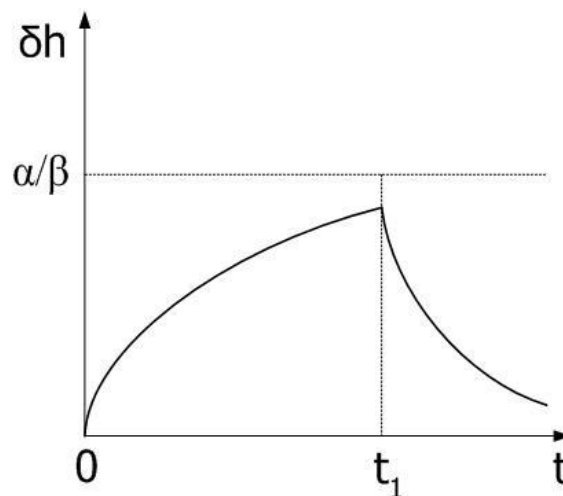
Επομένως το ισοζύγιο μάζας (Θ12) γράφεται:

$$\begin{aligned} \frac{\pi D^2}{4} \cdot \frac{d(\delta h)}{dt} &= \Delta \dot{q} - \frac{\pi d^2 (2g)^{\frac{1}{2}}}{8 h_m^{\frac{1}{2}}} \cdot \delta h \Rightarrow \frac{d(\delta h)}{dt} = \frac{4 \Delta \dot{q}}{\pi D^2} - \frac{d^2 (2g)^{\frac{1}{2}}}{2 D^2 h_m^{\frac{1}{2}}} \cdot \delta h \Rightarrow \\ &\Rightarrow \left. \begin{aligned} \frac{d(\delta h)}{dt} &= \alpha - \beta(h) \\ \alpha &= \frac{4 \Delta \dot{q}}{\pi D^2}, \quad \beta = \frac{d^2 (2g)^{\frac{1}{2}}}{2 D^2 h_m^{\frac{1}{2}}} \end{aligned} \right\} \quad (\Theta 18) \end{aligned}$$

Σε σχέση με την (Θ2) η (Θ18) έχει το βασικό πλεονέκτημα ότι είναι γραμμική. Αναμένεται δε να περιγράφει ικανοποιητικά την συμπεριφορά του συστήματος στον βαθμό που $|\Delta \dot{q}| \ll \dot{q}_m$. Λύση της (Θ18) στο διάστημα $0 \leq t \leq t_1$:

Εδώ έχουμε την οριακή συνθήκη $\delta h = 0$ για $t=0$, επομένως κατά τα γνωστά η λύση της (Θ18) είναι:

$$\delta h = \frac{a}{\beta}(1 - e^{-\beta t}) \Rightarrow \delta h = \frac{8\Delta \dot{q} h_m^{\frac{1}{2}}}{\pi d^2 (2q)^{1/2}} \left[1 - e^{-\frac{d^2 (2g)^{1/2}}{2D^2 h_m^{1/2}} t} \right] \quad (\Theta 19)$$



Σημειώστε και επαληθεύστε ότι το $1/\beta$ είναι η χρονική σταθερά τ του προηγούμενου παραδείγματος.

Λύση της (Θ18) στο διάστημα $t_1 < t < \infty$:

Εδώ έχουμε την οριακή συνθήκη $\delta h = \frac{a}{\beta}(1 - e^{-\beta t_1})$ για $t=t_1$, και επίσης έχουμε

$$\Delta \dot{q} = 0.$$

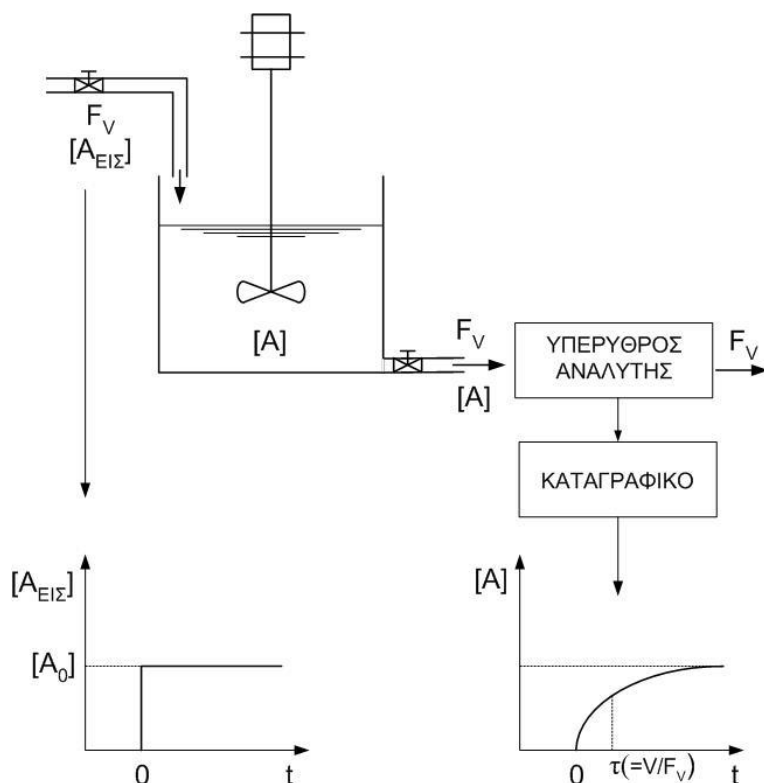
Επομένως:

$$\frac{d(\delta h)}{dt} = -\beta(\delta h) \Rightarrow \ln(\delta h) = -\beta t + C \Rightarrow \delta h = \frac{a}{\beta}(1 - e^{-\beta t_1}) \cdot e^{-\beta(t-t_1)} \quad (\Theta 20)$$

Παράδειγμα Θ3: Δυναμική απόκριση αντιδραστήρα CSTR σε βηματική επιβολή ιχνοστοιχείου

Εξετάζουμε αντιδραστήρα τύπου CSTR όγκου V ο οποίος τροφοδοτείται συνεχώς με ογκομετρική παροχή F_v . Η έξοδος του αντιδραστήρα διοχετεύεται σε αναλυτικό όργανο (π.χ. φασματογράφος μάζας, υπερέρυθρος αναλυτής) που επιτρέπει την συνεχή μέτρηση της συγκέντρωσης $[A]$ ενός ιχνοστοιχείου A . Το A προστίθεται στην είσοδο του αντιδραστήρα με βηματική επιβολή, δηλαδή $[A_{ΕΙΣ}] = [A_o] \cdot H(t-0)$, που σημαίνει $[A_{ΕΙΣ}] = 0$ για $t < 0$ και $[A_{ΕΙΣ}] = [A_o]$

για $t \geq 0$. Επιδιώκουμε να βρούμε την $[A](t)$ που θα καταγράψει το αναλυτικό όργανο στην έξοδο του αντιδραστήρα.



Με όγκο ελέγχου τον CSTR γράφουμε ισοζύγιο μάζας για το ιχνοστοιχείο A:

$$V \frac{d[A]}{dt} = F_V[A_0] - F_V[A] \quad (\Theta 21)$$

με αρχική συνθήκη: $[A]=0$ για $t=0$ (Θ22)

Η λύση της (Θ21) με την αρχική συνθήκη (Θ22) είναι:

$$[A] = [A_0](1 - e^{-t/\tau}) \quad (\Theta 23)$$

όπου $\tau = V/F_V$. Η συνάρτηση $[A](t)/[A_0]$ έχει μια πολύ ενδιαφέρουσα και σημαντική φυσική σημασία: Υποδηλώνει το ποσοστό μορίων που διέρχονται τον αντιδραστήρα με χρόνο παραμονής μικρότερο από t . Συμβολίζεται γενικά (δηλαδή ανεξάρτητα από τον τύπο του αντιδραστήρα) με $F(t)$.

Παράδειγμα Θ4: Δυναμική απόκριση αντιδραστήρα CSTR σε κρουστική επιβολή ιχνοστοιχείου

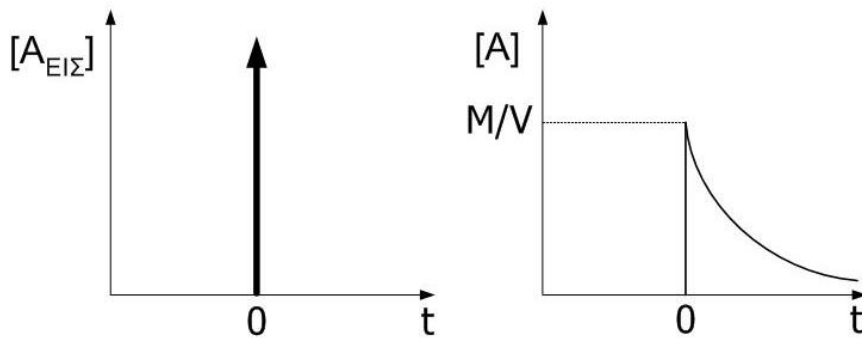
Εξετάζουμε την ίδια πειραματική διάταξη με το προηγούμενο παράδειγμα, όμως τώρα η προσθήκη M moles ιχνοστοιχείου A γίνεται ακαριαία (κρουστικά) σε χρόνο $t=0$. Συμβολίζουμε δεν τον όρο εισόδου A στον αντιδραστήρα με $M\delta(t-0)$, όπου $\delta(t-a)$ είναι η συνάρτηση δ ή συνάρτηση Dirac.

Ορισμός συνάρτησης Dirac: $\delta(t-a)=0$ για $t \neq a$ και $\delta(t-a) \rightarrow +\infty$ για $t \rightarrow a$.

Θεμελιακές ιδιότητες:

$$\int_{a_1}^{a_2} \delta(t-a) = 1 \text{ εφ' όσον } a_1 \leq a \leq a_2 \text{ και } \int_{a_1}^{a_2} f(t)\delta(t-a)dt = f(a) \text{ και πάλι εφόσον } a_1 \leq a \leq a_2.$$

Με όγκο ελέγχου τον CSTR γράφουμε ισοζύγιο μάζας για το A:



Με όγκο ελέγχου τον CSTR γράφουμε ισοζύγιο μάζας για το A:

$$V \frac{d[A]}{dt} = M\delta(t-0) - F_V[A] \quad (\Theta 24)$$

Η αρχική συνθήκη που χρειάζεται για να λυθεί η (Θ24) βρίσκεται με εφαρμογή της αρχής διατήρησης μάζας ανάμεσα στα χρονικά σημεία $t=0-E$ και $t=0+E$, όπου $E \rightarrow 0$:

$$V[A]_E - V[A]_{-E}^0 = \int_{-E}^{+E} M\delta(t-0)dt - F_V[A]_E(2E) \Rightarrow V[A]_E = M \Rightarrow [A] = \frac{M}{V} \text{ για } t=0^+ \quad (\Theta 25)$$

Για να λύσουμε την (Θ24) παρατηρούμε κατ' αρχή ότι είναι γραμμική:

$$\frac{V}{F_V} \cdot \frac{d[A]}{dt} + [A] = \frac{M}{F_V} \delta(t-0) \quad (\Theta 26)$$

Η λύση της ομογενούς είναι:

$$[A] = C \cdot e^{-t/\tau} \quad (\Theta 27)$$

Αναζητούμε ειδική λύση της (Θ26) της μορφής $C(t)e^{-t/\tau}$:

$$\begin{aligned} \tau \frac{dC}{dt} e^{-t/\tau} - \frac{\tau}{\tau} C e^{-t/\tau} + C e^{-t/\tau} &= \frac{M}{F_V} \delta(t-0) \Rightarrow \\ \Rightarrow \frac{dC}{dt} &= \frac{M}{F_V \tau} e^{t/\tau} \cdot \delta(t-0) \Rightarrow C = \frac{M}{F_V \tau} = \frac{M}{V} \end{aligned}$$

Επομένως η γενική λύση της (Θ24) είναι:

$$[A] = C e^{-t/\tau} + \frac{M}{V} e^{-t/\tau} \quad (\Theta 28)$$

Χρησιμοποιώντας την αρχική συνθήκη (Θ25) βρίσκουμε $C=0$, επομένως:

$$[A] = \frac{M}{V} e^{-t/\tau} \quad (\Theta 29)$$

Τώρα που γνωρίζουμε την $[A](t)$ μπορούμε να κάνουμε τις εξής επί πλέον σκέψεις: Η παράσταση

$$F_v \cdot [A](t) \cdot dt = \frac{MF_v}{V} e^{-t/\tau} dt = \frac{M}{\tau} e^{-t/\tau} dt$$

Εκφράζει τα moles του A που εξέρχονται από τον αντιδραστήρα ανάμεσα στους χρόνους t και $t+dt$. Δεδομένου ότι συνολικά μπήκαν (άρα πρέπει να βγούν τελικά) M moles A, έπεται ότι η παράσταση:

$$\frac{(M/\tau) e^{-t/\tau} dt}{M} = \frac{1}{\tau} e^{-t/\tau} dt \equiv E(t) dt \quad (\Theta 30)$$

εκφράζει το ποσοστό των μορίων A που μένουν στον αντιδραστήρα χρόνο μεταξύ t και $t+dt$.

Η $E(t)$ λέγεται γενικά (δηλαδή όχι μόνο για τους αντιδραστήρες CSTR όπου τυχαίνει να ισούται με $(1/\tau) e^{-t/\tau}$). Συνάρτηση κατανομής χρόνων παραμονής του αντιδραστήρα.

Παρατήρηση 1η: $\int_0^\infty E(t) dt = \frac{1}{\tau} \int_0^\infty e^{-t/\tau} dt = -e^{-t/\tau} \Big|_0^\infty = 1$, κάτι που είναι φυσικό, μιά και η $E(t) dt$ εκφράζει ποσοστό μορίων που εξέρχονται μεταξύ t και $t+dt$.

Παρατήρηση 2η: $F'(t) = E(t)$. Ισχύει γενικά για οποιονδήποτε αντιδραστήρα. Σκεφθείτε απο φυσική άποψη το γιατί. Για τον CSTR:

$$F(t) = 1 - e^{-t/\tau} \Rightarrow F'(t) = \frac{1}{\tau} e^{-t/\tau} = E(t)$$

Ερώτηση: Ποιές είναι οι $F(t)$ και $E(t)$ για αντιδραστήρα εμβολικής ροής χωρίς ή με ανακύκλωση;

Παρατήρηση 3η: Το $\tau = V/F_v$ παριστάνει για τον CSTR τον μέσο χρόνο παραμονής των μορίων.

Για να αποδείξουμε θα χρησιμοποιήσουμε το θεώρημα μέσης τιμής που είναι πολύ εύχρηστο όταν διαθέτουμε μία συνάρτηση κατανομής $E(t)$:

$$\bar{f}(t) = \int_0^\infty f(t) E(t) dt \quad (\Theta 31)$$

όπου η $f(t)$ είναι μία οποιαδήποτε συνεχής συνάρτηση της οποίας θέλουμε να βρούμε τη μέση τιμή στο $[0, \infty)$. Για τον CSTR έχουμε:

$$\begin{aligned} \bar{t} &= \int_0^\infty t \cdot \frac{1}{\tau} e^{-t/\tau} \cdot dt = \frac{1}{\tau} \int_0^\infty t (-te^{-t/\tau})' dt = \\ &= \frac{1}{\tau} \cdot t \cdot e^{-t/\tau} \cdot (-\tau) \Big|_0^\infty - \frac{1}{\tau} \int_0^\infty -te^{-t/\tau} dt = 0 + (-\tau) e^{-t/\tau} \Big|_0^\infty = \tau \end{aligned} \quad (\Theta 32)$$

Παράδειγμα 05: Συνεχής κλασμάτωση μίγματος βενζολίου-τουλουολίου με απόσταξη ισορροπίας (flash distillation).

Ισομοριακό μίγμα βενζολίου-τουλουολίου διοχετεύεται σε αποστακτήρα ισορροπίας όπου τα 30% του μίγματος εξατμίζονται. Ο αποστακτήρας λειτουργεί στους 96.5°C και ατμοσφαιρική πίεση. Να βρεθεί η σύσταση του αποστάγματος και του υπολείμματος.

Λύση: Έστω X_F το μοριακό κλάσμα του C_6H_6 στην τροφοδοσία, y το κλάσμα του βενζολίου στο απόσταγμα και X το κλάσμα του βενζολίου στο υπόλειμμα. Έστω f το ποσοστό τροφοδοσίας που εξατμίζεται.

Με όγκο ελέγχου τον αποστακτήρα γράφουμε ισοζύγιο μάζας μόνιμης κατάστασης για το βενζόλιο:

$$\dot{m}X_F = \dot{m}fy + \dot{m}(1-f)X \Rightarrow y = \frac{1-f}{f}X + \frac{X_F}{f} \quad (\Theta 33)$$

Χρειαζόμαστε μία ακόμη εξίσωση (καταστατική). Αυτή μας δίνεται από τη θερμοδυναμική και εκφράζει τη σχέση ανάμεσα στα X , y όταν έχουμε ισορροπία ατμού-υγρού σε ιδανικά μίγματα:

$$y = \frac{aX}{1 + (a-1)X} \quad (\Theta 34)$$

όπου a η σχετική πτητικότητα του βενζολίου ως προς το τολουόλιο ($a=2.46$ στους 96.5°C).

Επίλυση των (Θ33) και (Θ34) με $f=0.6$ δίνει $y=.585$ και $X=.365$.

ΑΣΚΗΣΕΙΣ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ Θ

Άσκηση Θ1

Εξετάστε το σύστημα των δύο αντιδραστήρων συνεχούς λειτουργίας με ανάδευση (CSTR) που φαίνεται στο διάγραμμα. Η παράμετρος α ρυθμίζεται από την βάννα (βαλβίδα) B και παίρνει τιμές μεταξύ 0 και 1. Δίνονται $F=1$ l/s, $V=100$ l, $[A_0]=1$ mol/l.

1. Το σύστημα των αντιδραστήρων χρησιμοποιείται για την αντίδραση πρώτης τάξης $A \rightarrow B$ με κινητική σταθερά K_1 και λειτουργεί σε μόνιμη κατάσταση. Εκφράστε την τελική μετατροπή $X_3 \equiv 1 - \frac{[A_3]}{[A_0]}$ σαν συνάρτηση του α και του αριθμού Damkohler ($Da=K_1 V/F$).

Υπολογίστε το X_3 για $K_1=10^{-2} \text{ s}^{-1}$ και $\alpha=0$, $\alpha=0.5$, $\alpha=1$.

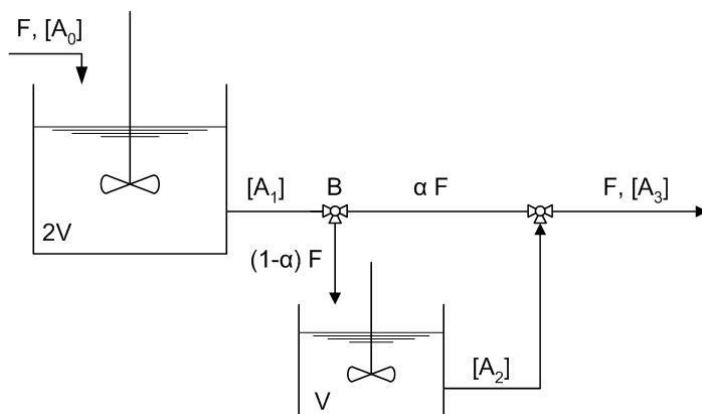
2. Εξετάζουμε τώρα την δυναμική απόκριση του συστήματος των αντιδραστήρων σε βηματική επιβολή ιχνοστοιχείου A στην είσοδο. (Τώρα δεν γίνεται καμία αντίδραση). Δηλαδή η συγκέντρωση του A στην είσοδο είναι

$$[A_0] = 0 \text{ για } t > 0$$

$$[A_0] = [A^*] \text{ για } t \geq 0$$

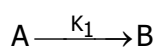
Να βρεθεί η $[A_3](t)$ του συστήματος των αντιδραστήρων εκφρασμένη με παραμέτρους το α και το $\theta=V/F$.

Υπάρχει μια τιμή του $\alpha \neq 1$ για την οποία η δυναμική απόκριση του συστήματος ταυτίζεται με την απόκριση ενός και μόνο αντιδραστήρα τύπου CSTR! Να βρεθεί η τιμή αυτή του α .



Άσκηση Θ2

Σε αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας με ανάδευση (CSTR) λαμβάνει χώρα η αντίδραση πρώτης τάξης



με κινητική σταθερά $K_1=1 \text{ min}^{-1}$. Ο όγκος του αντιδραστήρα είναι 1 m^3 και η συνολική ογκομετρική παροχή F_v στην είσοδο και έξοδο του αντιδραστήρα είναι σταθερή και ίση προς $1 \text{ m}^3/\text{min}$.

Η συγκέντρωση του A στην τροφοδοσία $[A_{ΕΙΣ}]$ δίνεται από την σχέση:

$$[A_{ΕΙΣ}] = [A_0] \cdot [1 + \eta \mu \omega t]$$

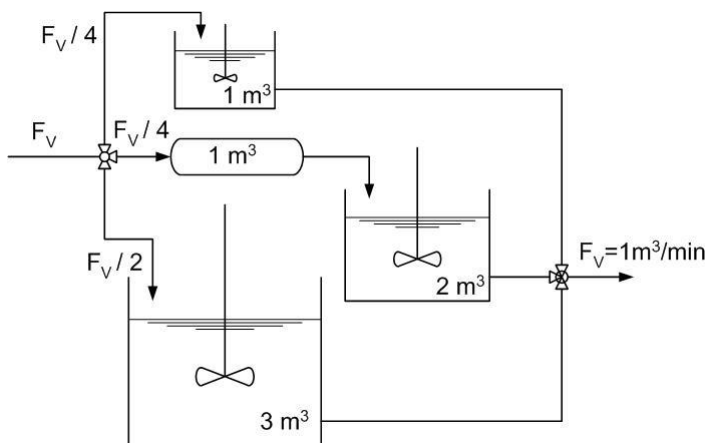
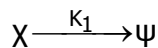
όπου $[A_0] = 1 \text{ mole/m}^3$ και $\omega = 2 \text{ min}^{-1}$.

- Να γραφτεί ισοζύγιο μάζας για το A με όγκο ελέγχου τον αντιδραστήρα
- Να γραφτεί το ισοζύγιο σε αδιάστατη μορφή ορίζοντας τον αδιάστατο χρόνο $t = K_1 \tau$ και την αδιάστατη συγκέντρωση $C_A = [A]/[A_0]$.
- Να βρεθεί η συνάρτηση $C_A(t)$ συναρτήσει των αδιάστατων παραμέτρων $D = K_1 V / F_V$ και $\Omega = \omega / K_1$, δεδομένου ότι σε $t=0$ έχουμε στην έξοδο $[A]=0$.
- Να γίνει πρόχειρη γραφική παράσταση της $C_A(\tau)$ και να βρεθεί σε ποιο χρόνο η C_A μεγιστοποιείται.

$$\text{Δίνεται } \int e^{ax} \cdot \eta \mu \beta x dx = \frac{e^{ax} (a \eta \mu \beta x - \beta \sigma \nu \beta x)}{a^2 + \beta^2}$$

Άσκηση Θ3

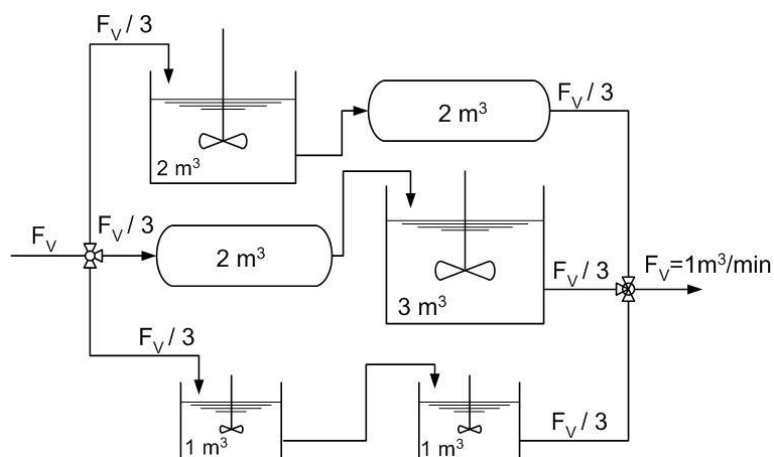
- Να βρεθούν οι συναρτήσεις κατανομής $E(t)$ και $F(t)$ του εξής συστήματος χημικών αντιδραστήρων.
- Επίσης χρησιμοποιώντας την $E(t)$ να βρεθεί ο μέσος χρόνος παραμονής των μορίων στο σύστημα των αντιδραστήρων.
- Αν το σύστημα αυτό χρησιμοποιηθεί για την αντίδραση



πρώτης τάξης με $K_1 = 1 \text{ min}^{-1}$, ποιά θα είναι η συγκέντρωση $[X]$ στην έξοδο το συστήματος, δεδομένου ότι στην τροφοδοσία ($[X_{ΕΙΣ}] = 1 \text{ mol/l}$). Στο ερώτημα γ βέβαια όλοι οι αντιδραστήρες λειτουργούν σε μόνιμη κατάσταση.

Άσκηση Θ4

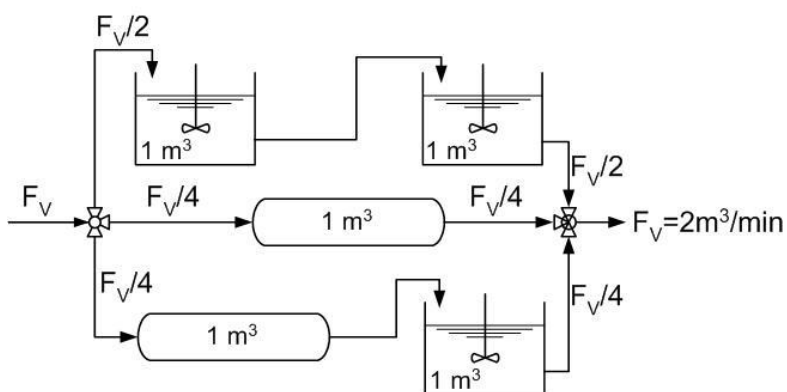
Να βρεθεί η συνάρτηση κατανομής χρόνων παραμονής $E(t)$ για το εξής σύστημα χημικών αντιδραστήρων



Χρησιμοποιώντας την $E(t)$ να βρεθεί ο μέσος χρόνος παραμονής των μορίων στο σύστημα των αντιδραστήρων.

Άσκηση Θ5

Να βρεθούν οι $E(t)$ και $F(t)$ του συστήματος αντιδραστήρων:



Άσκηση Θ6

Η σχετική πτητικότητα α του βενζολίου ως προς το τολουόλιο στους 96.5°C είναι $\alpha=2.46$.

Υγρό μίγμα βενζολίου – τολουολίου που περιέχει 30% mol βενζολίου ($X_F=0.3$) διαβιβάζεται σε αποστακτήρα ισορροπίας συνεχούς λειτουργίας όπου 90% του μίγματος εξατμίζονται. Ο αποστακτήρας λειτουργεί στους 96.5°C και ατμοσφαιρική πίεση.

Να βρεθεί η σύσταση του αποστάγματος και του υπολείμματος. (Υπενθυμίζεται ότι όταν έχουμε ισορροπία ατμού-υγρού σε ιδανικά μίγματα $\psi = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x}$).

Άσκηση Θ7

Κρουστική επιβολή ιχνοστοιχείου στην είσοδο χημικού αντιδραστήρα δίνει την εξής συνάρτηση κατανομής χρόνων παραμονής:

$$E(t) = \frac{1}{\tau_1} \exp[-(t - \tau_2)/\tau_1] \quad t \geq \tau_2$$

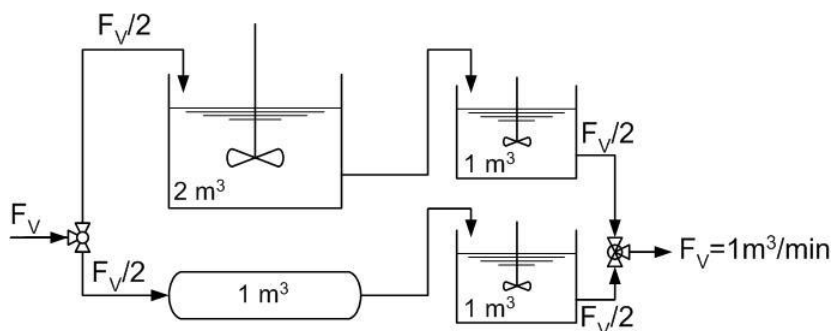
$$E(t) = 0 \quad 0 \leq t < \tau_2$$

α. Ποιά είναι η $F(t)$ του αντιδραστήρα;

β. Δεδομένου ότι $\tau_1 = 5 \text{ min}$, $\tau_2 = 3 \text{ min}$ και οι μετρήσεις έγιναν με ογκομετρική παροχή $F_v = 1 \text{ m}^3/\text{min}$ προσδιορίστε τον όγκο και το είδος του αντιδραστήρα (ή του συστήματος των αντιδραστήρων).

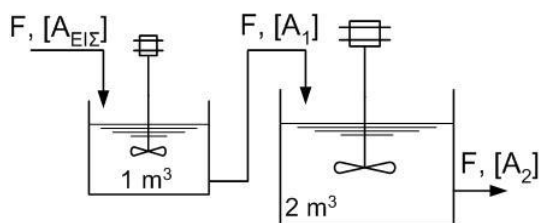
Άσκηση Θ8

Να βρεθεί η συνάρτηση κατανομής χρόνων παραμονής (δηλ. Η $E(t)$ για το εξής σύστημα χημικών αντιδραστήρων:



Άσκηση Θ9

Διαθέτουμε συστοιχία δύο αντιδραστήρων συνεχούς λειτουργίας με ανάδευση (CSTR) σε σειρά όπως φαίνεται στο σχήμα. Αρχικά ($t < 0$) έχουμε $[A_{EIS}] = 0$. Σε χρόνο $T = 0$ αρχίζουμε την τροφοδοσία του Α έτσι που $[A_{EIS}] = [A_0]$ (για $t \geq 0$).



α. Να βρεθεί η $[A_2](t)$ και να γίνει γραφική παράσταση της.

β. Σε πόσο χρόνο η $[A_2]$ γίνεται ίση με 60% της $[A_0]$;

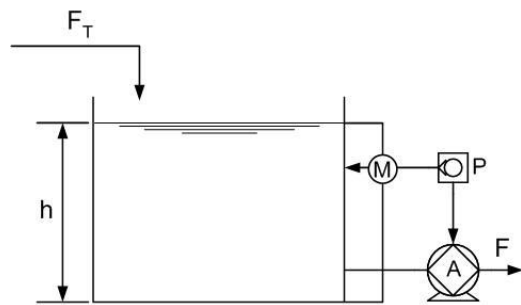
γ. Επαναλάβετε το β αν αντιστραφεί η σειρά των

αντιδραστήρων.

δ. Βρείτε την $[A_2](t)$ αν αντί για βηματική επιβολή έχουμε κρουστική επιβολή, δηλαδή αν προσθέσουμε στην είσοδο ακαριαία σε $t = 0$ M moles A.

Άσκηση Θ10

Διαθέτουμε κυλινδρική δεξαμενή διαμέτρου 2 m και στην οποία η στάθμη του νερού είναι στο επιθυμητό ύψος h_M των 3 m όταν $F_T = F = F_M = .1 \text{ m}^3/\text{h}$. Θέλουμε να αποφύγουμε



A : ΑΝΤΛΙΑ
M : ΜΕΤΡΗΤΗΣ ΣΤΑΘΜΗΣ
P : ΡΥΘΜΙΣΤΗΣ

μεταβολές στο ύψος της στάθμης μεγαλύτερης από 2% έστω και αν η F_T αυξηθεί με βαθμωτή επιβολή μέχρι 15%. Διαθέτουμε ολοκληρωτικό ρυθμιστή που ρυθμίζει τον ρυθμό εκροής F σύμφωνα με τη σχέση:

$$F = F_M + K_o \int_0^{t'} (h - h_M) dt$$

Να βρεθεί η απαιτούμενη τιμή της σταθεράς K_o του ολοκληρωτικού ρυθμιστή (με σωστές μονάδες).

The Periodic Table of the Elements

[illegible]