

11/10/21

Άσκηση Δεσφαιρία

Παράδειγμα 1.1

Δεδομένα

$$145^{\circ}\text{C} \rightarrow k_p = 6,8 \cdot 10^{-2}$$

$$320^{\circ}\text{C} \rightarrow k_p = 1,9 \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta G^{\circ}RT = -RT \ln k_p \quad (1)$$

$$\Delta G^{\circ}RT = \Delta H^{\circ} - (\Delta a) T \ln T - \frac{\Delta b}{2} T^2 - \frac{\Delta c}{6} T^3 - IRT \quad (2)$$

$$\begin{aligned} (1) \xrightarrow{-(-T)} & -RT \ln k_p = \Delta H^{\circ} - \Delta a T \ln T - \frac{\Delta b}{2} T^2 - \frac{\Delta c}{6} T^3 - IRT \\ \Rightarrow & R \ln k_p = \frac{\Delta H^{\circ}}{T} + \Delta a \ln T + \frac{\Delta b}{2} T + \frac{\Delta c}{6} T^2 - I \quad (3) \end{aligned}$$

$$\Delta a = 6,99 - 6,97 - 2,83 = -2,81 \text{ cal/mol.K}$$

$$\Delta b = 0,03974 - 0,0286 - 0,00346 = 0,00768 \text{ cal/mol.K}^2$$

$$\begin{aligned} \Delta c &= -11,93 \cdot 10^{-6} - (-4,83) \cdot 10^{-6} - (6,73) \cdot 10^{-6} = \\ &= 1,63 \cdot 10^{-6} \text{ cal/mol.K}^3 \end{aligned}$$

$$(3) \Rightarrow R \ln k_p = \frac{-\Delta H^{\circ}}{T} - 2,81 \ln T + \frac{1}{2} \cdot 7,68 \cdot 10^{-3} T$$

$$+ \frac{1}{6} \cdot 1,63 \cdot 10^{-6} T^2 + I \quad (4)$$

$$\text{για } T = (145 + 273) \text{ K} = 418 \text{ K} \rightarrow k_p = 6,8 \cdot 10^{-2}$$

$$R = 1,987 \text{ cal/mol.K}$$

$$(4) \Rightarrow 4165,6 = -\Delta H^{\circ} + 830,566 I \quad (5)$$

$$\text{για } T = (320 + 273) \text{ K} = 593 \text{ K} \rightarrow k_p = 1,9 \cdot 10^{-3}$$

$$(4) \Rightarrow 1849,804 = -\Delta H^{\circ} + 1178,29 I \quad (6)$$

Από

$$(3), (6) \Rightarrow \Delta H^{\circ} = -9696,95 \text{ cal/mol}$$

$$\text{και } I = -6,66$$

$$(3) \Rightarrow \ln k_p = \frac{-4880,19}{T} - 1,494 \ln T + 0,0019 T + 1,37 \cdot 10^{-7} T^2$$

$$= -6,66$$

Парабелуға 1,2



Арх	a	Sa	---
А/П.	ax	ax	ax
Тооор	a-ax	Sa-ax	ax

$$n_{\text{ox}} = a - ax + Sa - ax + ax = 6a - ax = a(6-x)$$

$$K_p = \frac{y_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}}{y_{\text{C}_2\text{H}_4} y_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{ax}{(6-x)a} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow K_p = \frac{x(6-x)}{(1-x)(5-x)} \Rightarrow (K_p+1)x^2 - 6(K_p+1)x + K_p = 0 \quad (1)$$

Ано аок. 1,1 унож. лаге то K_p гиа

$$T = (250 + 273) \text{ K} = 523 \text{ K}$$

$$\ln K_p = \frac{4880,19}{523} = -1,414 \ln 523 + 0,0019 \cdot 523$$

$$+ 1,37 \cdot 10^{-7} \cdot 523^2 = 6,66 \Rightarrow \ln K_p = -5,18 \Rightarrow$$

$$K_p = e^{-5,18} \Rightarrow K_p = 0,005799$$

гиа $K_p = 0,005799$

$$(1) \Rightarrow 1,006x^2 - 6,035x + 0,005799 = 0$$

$$\Delta = (-6,035)^2 - 4 \cdot 1,006 \cdot 0,005799$$

$$x = 0,0013 \quad \text{и} \quad x = 5,990$$

✓

Παράδειγμα 1,3



$\Delta_f H^\circ$	1 mol	—	—
$\Delta_f G^\circ$	x	x	x
Isop	$1-x$	x	x

$$n_{\text{Ox}} = 1-x+2x = 1+x$$

$$K_p = \frac{\frac{x}{1+x} \cdot \frac{x}{1+x}}{\frac{1-x}{1+x}} \Rightarrow K_p = \frac{x^2}{(1-x)(1+x)} \quad (1)$$

για $x = 0,98$ υπολογίζω το K_p από (1) $\Rightarrow$

$$K_p = \frac{0,98^2}{(1-0,98)(1+0,98)} = 24,25$$

$$\Delta G^\circ_{R,T} = -RT \ln K_p \quad \text{οπου} \quad \Delta G^\circ_{R,T} = \Delta H^\circ - (\Delta a)T \ln T - \frac{1}{2}(\Delta b)T^2 - \frac{\Delta c}{6}T^3 - IRT \quad (2)$$

$$\Delta a = 2,83 + 6,97 - 6,99 = 2,81 \text{ cal/mol.K}$$

$$\Delta b = 28,6 \cdot 10^{-5} - 3,46 \cdot 10^{-3} - 39,74 \cdot 10^{-3} = -7,68 \cdot 10^{-3} \text{ cal/mol.K}^2$$

$$\Delta c = -8,73 \cdot 10^{-6} + (-4,83 \cdot 10^{-6}) - (-11,93 \cdot 10^{-9}) = 1,63 \cdot 10^{-6} \text{ cal/mol.K}^3$$

$$\Delta G^\circ_{R,298} = 16,282 + (-54,635) - (-40,23) = 18,769 \text{ kcal/mol}$$

Αντικαθιστώντας στις (3) + (4) για $T = 298 \text{ K}$ υπολογίζω τις τιμές των ΔH° και I_R .

$$\Delta H^\circ = 6417,349 \text{ cal/mol}$$

$$I_R = 0,347 \text{ cal/mol.K}$$

$$(3) \Rightarrow \Delta G^\circ_{R,T} = 6417,349 - 2,81T \ln T - 3,84 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,2766 \cdot 10^{-6}T^3 - 0,347T \quad (5)$$

$$\textcircled{2} \textcircled{5} \Rightarrow \ln k_p = \frac{-3229,67}{T} + 1,44 \ln T - 1,933 \cdot 10^{-3} T + 0,136 \cdot 10^{-6} T^2 + T \cdot 0,347 \Rightarrow k_p = 2423$$

Με Σουφιν να απαντά

$$T = 630 \text{ K} \rightarrow f(T) = -0,01742$$

$$T = 632 \text{ K} \rightarrow f(T) = 0,00024$$

$$T = 633 \text{ K} \rightarrow f(T) = 0,003303$$

αρα T οπου $x = 98\%$

είναι $\ln f(T) \approx 632 \text{ K}$

παράδειγμα 2,2

$$T = 25^{\circ}\text{C}$$

$$t = 1 \text{ min} \Rightarrow 50\% \text{ A}$$

$t \text{ (min)}$	X_A	$r_A \text{ (mol/m}^3 \text{ min)}$
1	0,5	-0,25
2,3	0,7	-0,09 mol/m ³ min

$$C_{A0} = 1 \text{ mol/m}^3$$

(α) $zafu = ;$

για $t = 1 \text{ min}$

$$X_{A1} = \frac{C_{A0} - C_{A1}}{C_{A0}} \Rightarrow C_{A1} = C_{A0}(1 - X_{A1}) \Rightarrow$$

$$C_{A1} = \frac{1 \text{ mol}}{\text{m}^3} (1 - 0,5) \Rightarrow C_{A1} = 0,5 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

για $t = 2,3 \text{ min}$

$$X_{A2} = \frac{C_{A0} - C_{A2}}{C_{A0}} \Rightarrow C_{A2} = C_{A0}(1 - X_{A2})$$

$$\Rightarrow C_{A2} = 0,3 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

$$-r_A = k C_A^a$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{για } t = 1 \text{ min} \Rightarrow -r_A = k C_{A1}^a \Rightarrow \ln(-r_{A1}) = \ln k + a \ln(C_{A1}) \\ \text{για } t = 2,3 \text{ min} \Rightarrow -r_A = k C_{A2}^a \Rightarrow \ln(-r_{A2}) = \ln k + a \ln(C_{A2}) \end{array} \right\} \Rightarrow$$

$$\ln(-r_{A1}) - \ln(-r_{A2}) = a \ln(C_{A1}) - a \ln(C_{A2})$$

$$\ln(-r_{A1}) - \ln(-r_{A2}) = a (\ln(C_{A1}) - \ln(C_{A2}))$$

$$a = \frac{\ln(-r_{A1}) - \ln(-r_{A2})}{\ln(C_{A1}) - \ln(C_{A2})} \Rightarrow a = 2$$

$$(B) -r_A = k (C_A)^a$$

$$\Rightarrow k = \frac{-r_{A1}}{C_{A1}^2} \Rightarrow k = 1 \text{ m}^3/\text{mol min}$$

TXBΔ

19/10/21.

Συμπύκνωση θεωρίας με πειραματικά δεδομένα:

Α' τρόπος: Ομογενοποιημένη μέθοδος

→ υποθέτουμε κινητική ($n \times m = 0, 1, 2, 3$ κλπ) και εμβραβίζουμε
το C vs. t

→ σχεδιάζουμε την αντίστοιχη γραφική παράσταση (οι άξονες
x και y φροντίζουμε να είναι τέτοια ώστε να χωράνε
σε έναν εγχαίτη).

→ Συμπερινοίμε με τις πειραματικές κλίμακες C για να
διαπιστώσουμε αν η κινητική που έχουμε υποθέσει
είναι σωστή.

Β' τρόπος: Διαφορική μέθοδος

(i) → υποθέτουμε κινητική τάξης $n \times n = 0, 1, 2, \dots$ και εμβραβίζουμε
το C vs. t

→ Διαφορίση των πειραματικών δεδομένων συχνηνότερα ως
προς το χρόνο ώστε να δημιουργηθούν μερικές ρυθμούς
$$r = \frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{dC}{dt}$$

→ συχνηνώνουμε με τις πειραματικές μερικές ρυθμούς.

(ii) → υποθέτουμε κινητική τάξης $n \times n = 0, 1, 2, 3$ και εμβραβίζουμε
C vs. t

→ αν οι κλίμακες που υπολογίσουμε είναι ίδιες για όλες
τις πειραματικές μερικές που έχουν γινόμενα σε σταθερή T
τότε η κινητική που έχουμε υποθέσει είναι σωστή.

Παράδειγμα 2,4

Έστω A: C_4H_9Cl , B: H_2O .

Έχουν το H_2O είναι σε περίσσεια η συχνηνωση του θα
μεταβάλλεται ελάχιστα $\Rightarrow$ δεν θα επηρεάζει τον ρυθμό της
αντίδρασης.

$$-r_A = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b = k' \cdot C_A^a \quad (1)$$

όπου $k' = k \cdot C_B^b$

Διαφορική μέθοδος:

Έστω η ακολουθία είναι η συνάρτηση:

$$-r_A = k' C_A \Rightarrow \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{dt} = \int_0^t -k' dt \Rightarrow C_A - C_{A0} = -k't$$

$$k' = \frac{C_{A0} - C_A}{t} \quad (2) \quad \text{υπολογίζουμε το } k' \text{ για κάθε μέτρηση.}$$

για $t = 50s$

$$k' = \frac{(0,1 - 0,0905) \text{ mol/m}^3}{50s} \Rightarrow k' = 1,9 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{m}^3}$$

για $t = 100s$

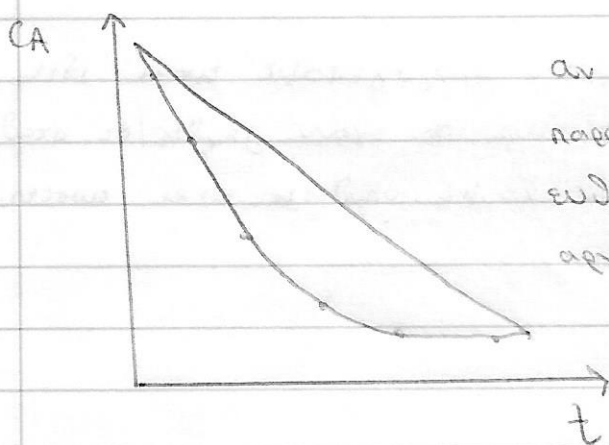
$$(2) \Rightarrow k' = \frac{(0,1 - 0,082)}{100s} \Rightarrow k' = 1,8 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{m}^3}$$

t(s)	50	100	150	200	300	400	500
k' ($\frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{m}^3}$)	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,26 \cdot 10^{-4}$

Ολοκληρωτική μέθοδος

$$y = a + bx$$

$$C_A = C_{A0} - k \cdot t$$



αν ήταν η συνάρτηση C_A vs t να ήταν ευθεία με κλίση $-k$ και αρχή C_{A0} .

Έστω ότι η αντίδραση είναι 1^{ης} τάξης ως προς Α

$$\textcircled{1} \Rightarrow -\frac{dCA}{dt} = k \cdot CA \Rightarrow \dots \Rightarrow CA = CA^0 e^{-kt} \quad \textcircled{3}$$

Αλγορίθμος μέθοδος

$$\textcircled{3} \Rightarrow \ln \frac{CA}{CA^0} = -k' t \Rightarrow k' = -\ln \left(\frac{CA}{CA^0} \right) \cdot \frac{1}{t} \quad \textcircled{4}$$

$$\text{για } t = 50s \rightarrow k' = -\ln \frac{0,090s}{0,1} \cdot \frac{1}{50s} = 1,99 \cdot 10^{-3} s^{-1}$$

$$\text{για } t = 100s \Rightarrow k' = -\ln \frac{0,082}{0,1} \cdot \frac{1}{100s} = 1,98 \cdot 10^{-3} s^{-1}$$

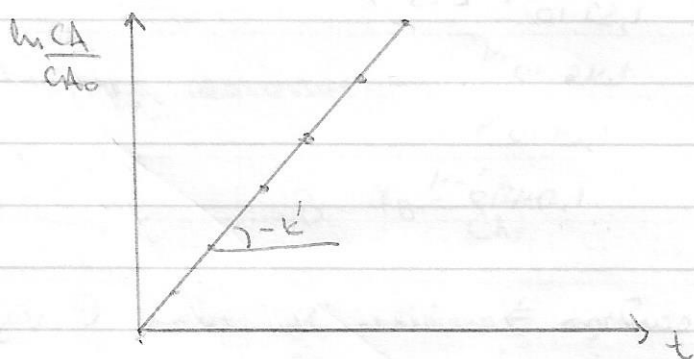
⋮

t(s)	500	100	150	200	300	400	500
k' (s ⁻¹)	1,99 · 10 ⁻³	1,98 · 10 ⁻³	1,99 · 10 ⁻³	1,99 · 10 ⁻³	1,99 · 10 ⁻³	2,00 · 10 ⁻³	2 · 10 ⁻³

Παρατηρούμε ότι το k' παραμένει σταθερό ότι η αντίδραση είναι 1^{ης} τάξης

Ολοκληρωτική μέθοδος

$$\ln \frac{CA}{CA^0} = -k' t$$



Από τη γραφική παράσταση διαπιστώνουμε ότι η ευθεία που προσαρμόζεται στα πειραματικά δεδομένα περνάει από το (0,0). Άρα η αντίδραση είναι 1^{ης} τάξης.

Παράδειγμα 2,5

Επειδή η αντίδραση είναι στοιχειομετρική (δηλ. οι στοιχειομετρικοί συντελεστές για Α και Β είναι ίδιοι) και οι αρχικές συγκεντρώσεις είναι ίσες $C_{A0} = C_{B0} = 0,1 \text{ mol/l}$ θα είναι ίσες και μεταβολές: $X_A = X_B$

$$\left. \begin{aligned} X_A &= \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} \\ X_B &= \frac{C_{B0} - C_B}{C_{B0}} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} X_A &= X_B \Rightarrow \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} = \frac{C_{B0} - C_B}{C_{B0}} \Rightarrow C_A = C_B \end{aligned}$$

Έστω ότι η αντίδραση είναι $1^{\text{ος}}$ τάξης

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A \Rightarrow -\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = k \cdot t \quad (1)$$

$$X_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} \Rightarrow 1 - \frac{C_A}{C_{A0}} \Rightarrow \frac{C_A}{C_{A0}} = 1 - X_A \quad (2)$$

$$(1) \Rightarrow \ln(1 - X_A) = -k \cdot t \Rightarrow k = -\frac{\ln(1 - X_A)}{t} \quad (3)$$

Διαφορική μέθοδος

Υπολογίζεται το k από την (3) για κάθε μέτρηση:

	$t(s)$	$k(s^{-1})$
1	780	$1,52 \cdot 10^{-4}$
2	2040	$1,46 \cdot 10^{-4}$
3	3540	$1,19 \cdot 10^{-4}$
4	7740	$1,04 \cdot 10^{-4}$

Το k δεν παραμένει σταθερό $\Rightarrow$ αντίδραση δεν είναι $1^{\text{ος}}$ τάξης.

Ολοκληρωτική μέθοδος

$\ln(1 - X_A)$



$$-\ln(1 - X_A) = k \cdot t$$

Δίνει ευθεία από δεν περνάει από το $(0,0)$ από δεν είναι $1^{\text{ος}}$ τάξης.

Εστω ότι η αντίδραση είναι 2^{ης} τάξης.

$$-\frac{dCA}{dt} = k \cdot CA^2 \Rightarrow \frac{1}{CA} - \frac{1}{CA_0} = kt \xRightarrow{CA_0 = CA_0(1-X_A)} \frac{1}{CA_0(1-X_A)} - \frac{1}{CA_0} = kt.$$

$$\Rightarrow \frac{X_A}{CA_0(1-X_A)} = kt \quad (A)$$

Διαφορικός μέθοδος

υπολογίζουμε K από (A) για κάθε μέτρηση

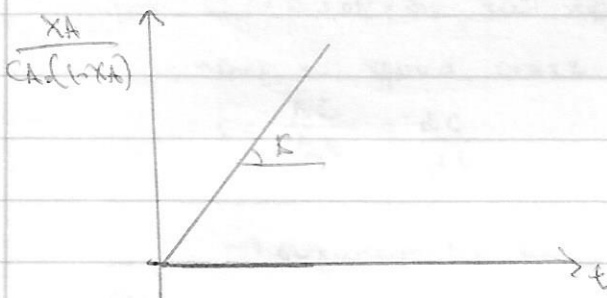
A/A	t(s)	k (m ³ /mols)
1	780	1,62 · 10 ⁻⁶
2	2040	1,63 · 10 ⁻⁶
3	3540	1,64 · 10 ⁻⁶
4	7740	1,62 · 10 ⁻⁶

Οι τιμές του K παραμένουν σταθερές

Άρα η αντίδραση είναι 2^{ης} τάξης

Ολοκληρωτική μέθοδος

$$\frac{X_A}{CA_0(1-X_A)} = kt$$

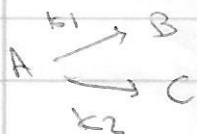


Η γραμμή $\frac{X_A}{CA_0(1-X_A)}$ vs. t οδηγεί

σε ευθεία που περνάει από το (0,0)

• $\Rightarrow$ η αντίδραση είναι 2^{ης} τάξης

Απόδοση προϊόντων:



$$B = Y_B = \frac{C_B}{CA_0}$$

$$C = Y_C = \frac{C_C}{CA_0}$$

παράδειγμα 3,3

CSTR

$$Q = 400 \text{ lt/min}$$

$$C_{A0} = 100 \text{ mol/lt}$$

$$C_{B0} = 200 \text{ mol/lt}$$

$$-r_A = 200 C_A C_B \text{ (mol/lt min)}$$

$$V = ? \text{, αν } x_A = 99,9\%$$



$$V = \frac{Q C_{A0} x_A}{K C_A (1 - x_A)} \Rightarrow V = \frac{Q C_{A0} x_A}{-r_A} \quad (1)$$

$$x_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} \Rightarrow C_A = C_{A0} (1 - x_A) \quad (2)$$

$$x_B = \frac{C_{B0} - C_B}{C_{B0}} \Rightarrow C_B = C_{B0} (1 - x_B) \quad (3) \text{ απò } C_B = C_{B0} - C_{A0} x_A \quad (4)$$



Αρχ.

$$C_{A0} \quad C_{B0}$$

Απ

$$C_{A0} x_A$$

$$C_{A0} x_A$$

$$C_{A0} x_A$$

Τέλος

$$C_{A0} - C_{A0} x_A$$

$$C_{B0} - C_{A0} x_A$$

$$C_{A0} x_A$$

$$\text{Εξ. ρυθμού: } -r_A = 200 C_{A0} (1 - x_A) (C_{B0} - C_{A0} x_A) \quad (5)$$

$$C_{B0} = 2 C_{A0}$$

$$(5) \Rightarrow -r_A = 200 C_{A0} (1 - x_A) (2 C_{A0} - C_{A0} x_A)$$

$$\Rightarrow -r_A = 200 C_{A0}^2 (1 - x_A) (2 - x_A) \quad (6)$$

$$(1) \stackrel{(6)}{\Rightarrow} V = \frac{Q C_{A0} x_A}{200 C_{A0}^2 (1 - x_A) (2 - x_A)} \Rightarrow V = \frac{Q x_A}{200 C_{A0} (1 - x_A) (2 - x_A)}$$

$$\Rightarrow V = 19,96 \text{ lt}$$

napátek 3,5

$$C_{A0} = 1 \text{ mol/l}$$



$$V = 2 \text{ lt}$$

$$-r_A = 0,05 C_A^2 \quad [\text{mol}/(\text{lt} \cdot \text{min})]$$

$$C_A = 0,5 \text{ mol/lt.}$$

$$\text{PFR} \Rightarrow \tau = C_{A0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{-r_A} \quad \textcircled{1} \quad x_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} \Rightarrow dx_A = -\frac{dC_A}{C_{A0}}$$

$$x_A = 0 \Rightarrow C_A = C_{A0} \quad \text{---}$$

$$\Rightarrow \textcircled{1} \tau = C_{A0} \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{-dC_A / C_{A0}}{-r_A} \Rightarrow \tau = \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{-dC_A}{0,05 C_A^2} \Rightarrow \tau = \frac{1}{0,05} \left[\frac{dC_A}{C_A^2} \right]$$

$$\textcircled{1} (x_A - 0) = 0,5 \quad \textcircled{2} (x_A - 1) = 0,5 \quad \textcircled{3} (x_A - 0,5) = 0,5$$

$$\Rightarrow \tau = \frac{1}{0,05} \left[-\frac{1}{C_A} + \frac{1}{C_{A0}} \right] \Rightarrow \tau = 20 \text{ min}$$

$$\frac{V}{Q} = \tau \Rightarrow \frac{V}{Q} = 20 \text{ min} \Rightarrow Q = \frac{V}{20 \text{ min}} \Rightarrow Q = \frac{2}{20} \Rightarrow Q = 0,1 \frac{\text{lt}}{\text{min}}$$

$$\textcircled{2} (x_A - 0,5) = 0,5 \quad \textcircled{3} (x_A - 1) = 0,5 \quad \textcircled{4} (x_A - 0,5) = 0,5$$

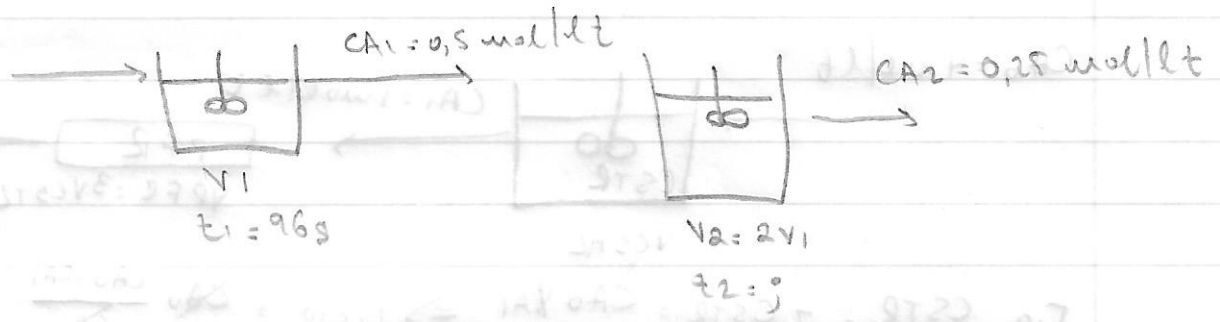
$$(x_A - 0,5) / (x_A - 1) = 0,5 \quad \textcircled{5}$$

$$\textcircled{2} (x_A - 0,5) / (x_A - 1) = 0,5 \quad \textcircled{3} (x_A - 1) = 0,5$$

$$(x_A - 0,5) / (x_A - 1) = 0,5 \quad \textcircled{4} (x_A - 1) = 0,5 \quad \textcircled{5} (x_A - 0,5) = 0,5$$

$$x_A = 0,5 \quad \text{---}$$

παράδειγμα 4.2



$$t_2 = \frac{V_2}{Q} \Rightarrow t_2 = \frac{2V_1}{Q} \Rightarrow t_2 = 2t_1 \Rightarrow t_2 = 192s$$

Πυρήνας: $-r_A = KCA^2$

$$\left. \begin{aligned} 1^{st} \text{ CSTR} &\Rightarrow t_1 = \frac{CA_0 - CA_1}{-r_{A1}} \\ X_{A1} &= \frac{CA_0 - CA_1}{CA_0} \end{aligned} \right\} \Rightarrow t_1 = \frac{CA_0 - CA_1}{-r_{A1}} \Rightarrow$$

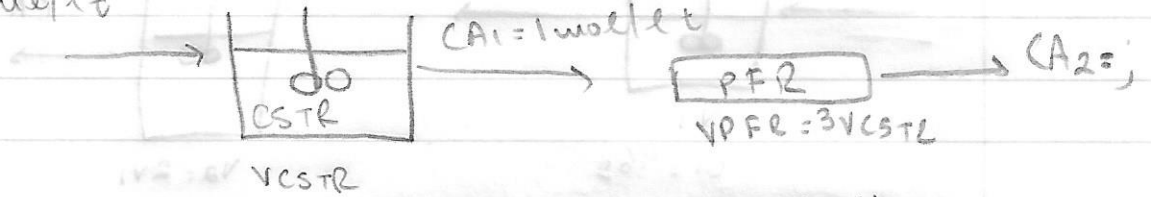
$$t_1 = \frac{CA_0 - CA_1}{K CA_1^2} \quad (3)$$

$$\left. \begin{aligned} 2^{nd} \text{ CSTR} &\Rightarrow X_{A2} = \frac{CA_1 - CA_2}{CA_1} \\ t_2 &= \frac{CA_1 - CA_2}{-r_{A2}} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{CA_1 - CA_2}{K CA_2^2} \quad (6)$$

Διὰ $\frac{(3)}{(6)} \Rightarrow \frac{t_1}{t_2} = \dots \Rightarrow \boxed{u=2}$

Assig 5,1

$C_{A0} = 4 \text{ mol/l}$



For CSTR: $\tau_{CSTR} = \frac{C_{A0} - C_{A1}}{k C_{A1}^2} \Rightarrow \tau_{CSTR} = \frac{C_{A0} - C_{A1}}{k C_{A1}^2}$

$\tau_{CSTR} = \frac{C_{A0} - C_{A1}}{k C_{A1}^2} \Rightarrow k \tau = \frac{C_{A0} - C_{A1}}{C_{A1}^2} = 3 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$

For PFR: $\tau_{PFR} = C_{A1} \int_{x_{A1}}^{x_{A2}} \frac{dx_A}{-r_A} \Rightarrow \tau_{PFR} = C_{A1} \int_{x_{A1}}^{x_{A2}} \frac{dx_A}{k C_{A1}^2} \Rightarrow$

$k \tau = \frac{1}{C_{A1}} \int_{x_{A1}}^{x_{A2}} \frac{dx_A}{(1-x_A)^2}$

$\int (ax+b)^v dx = \frac{1}{a} \frac{(ax+b)^{v+1}}{v+1}$

$\Rightarrow \int_{x_{A1}}^{x_{A2}} \frac{1}{(1-x_A)^2} = \frac{1}{1-x_{A2}} - \frac{1}{1-x_{A1}}$

$k \tau_{PFR} = \frac{1}{C_{A1}} \left(\frac{1}{1-x_{A2}} - \frac{1}{1-x_{A1}} \right) \quad (2)$

$V_{PFR} = 3 V_{CSTR} \Rightarrow \frac{V_{PFR}}{Q} = 3 \frac{V_{CSTR}}{Q}$

$\tau_{PFR} = 3 \tau_{CSTR} = k \tau_{PFR} = 3 \cdot \frac{3 \text{ mol}}{\text{mol}} = 9 \text{ lt/mol}$

$\Rightarrow k \tau_{PFR} = 9 \text{ lt/mol}$

$x_{A1} = \frac{C_{A0} - C_{A1}}{C_{A0}} \Rightarrow \boxed{x_{A1} = 0,75}$

$(2) \quad 9 \frac{\text{lt}}{\text{mol}} = \frac{1}{\text{mol/l}} \left(\frac{1}{1-x_{A2}} - \frac{1}{1-0,75} \right)$

$x_{A2} = 0,923$

$C_{A2} = C_{A1} (1-x_{A2}) = 1 \frac{\text{mol}}{\text{mol}} (1-0,923) \Rightarrow C_{A2} = 0,077 \frac{\text{mol}}{\text{lt}}$

παράδειγμα 5,5

Πείραμα	Q (cm ³ /s)	T (°C)	C_B (mol/l)
1	2	13	1,8
2	15	13	1,5
3	15	84	1,8



$V = 5 \text{ lt}$

$C_{A0} = 1 \text{ mol/l}$

$$CSTR = \frac{V}{Q} = \frac{x_A}{-r_A} \Rightarrow \frac{V}{Q C_{A0}} = \frac{x_A}{K C_{A0}^n (1-x_A)^n} \Rightarrow \frac{V}{Q C_{A0}} = \frac{x_A}{K C_{A0}^n (1-x_A)^n} \quad (1)$$



$A_{\text{εισ.}}$	C_{A0}	$2 C_{A0} x_A$	Ενθέρμωσ. $C_B = 2 C_{A0} x_A \quad (2)$
$A_{\text{εκ.}}$	$C_{A0} x_A$		
$T_{\text{εκ.}}$	$C_{A0} (1-x_A)$	$2 C_{A0} x_A$	

$(2) \Rightarrow x_A = \frac{C_B}{2 C_{A0}}$

x_A	
1. 0,9	$1^{\text{st}}: \frac{V}{Q_1 C_{A0}} = \frac{x_{A1}}{K_1 C_{A0}^n (1-x_{A1})^n} \quad (3)$
2. 0,75	
3. 0,9	$2^{\text{nd}}: \frac{V}{Q_2 C_{A0}} = \frac{x_{A2}}{K_2 C_{A0}^n (1-x_{A2})^n} \quad (4)$

$3^{\text{rd}}: \frac{V}{Q_3 C_{A0}} = \frac{x_{A3}}{K_3 C_{A0}^n (1-x_{A3})^n} \quad (5)$

$\Rightarrow K_1 = K_2$

για $T_1 = T_2$

$(3) \cdot (4) \Rightarrow \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{x_{A1} (1-x_{A2})^n}{x_{A2} (1-x_{A1})^n} \Rightarrow \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{x_{A1}}{x_{A2}} \left(\frac{1-x_{A2}}{1-x_{A1}} \right)^n$

$\Rightarrow \underline{Q_2 x_{A2}} = \left(\frac{1-x_{A2}}{1-x_{A1}} \right)^n \Rightarrow \ln Q_2 x_{A2} = n \ln \left(\frac{1-x_{A2}}{1-x_{A1}} \right)$

$\Rightarrow n=2$ Αρα αρυθμοί 2^η τάξης

Νε αρυθμοί 2^η τάξης συν (3) στους 13°C

$$(3) \Rightarrow k_1 = 0,036 \frac{\text{lt}}{\text{mol} \cdot \text{s}} = k_2$$

Νε αρυθμοί 2^η τάξης συν (5) στους 84°C

$$(5) \Rightarrow k = 0,27 \frac{\text{lt}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$

$$\text{για } T=13^\circ\text{C} \Rightarrow -r_A = 0,036 C_A^2$$

$$\text{για } T=84^\circ\text{C} \Rightarrow -r_A = 0,27 C_A^2$$

① Άνο ελ. Arrhenius:

$$k = A e^{-E/RT} \Rightarrow \ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (6)$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{για } T_1: \ln k_1 = \ln A - \frac{E}{RT_1} \\ \text{για } T_3: \ln k_3 = \ln A - \frac{E}{RT_3} \end{array} \right\} \text{Τα αφαιρώ (-)} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \ln k_1 - \ln k_3 = -\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3} \right) \quad (7)$$

$$\text{για } T_1 = 13^\circ\text{C} \Rightarrow k = 0,036$$

$$\text{για } T_3 = 84^\circ\text{C} \Rightarrow k = 0,27$$

$$(7) \Rightarrow \boxed{E = 24,09 \text{ kJ/mol}}$$

Άνο τω ελίσωμι Arrhenius: $k = A e^{-E/RT}$

$$\Rightarrow A = 904,2 \frac{\text{lt}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$

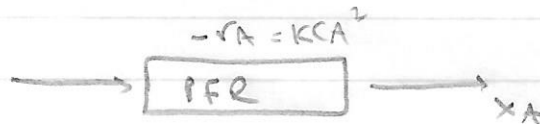
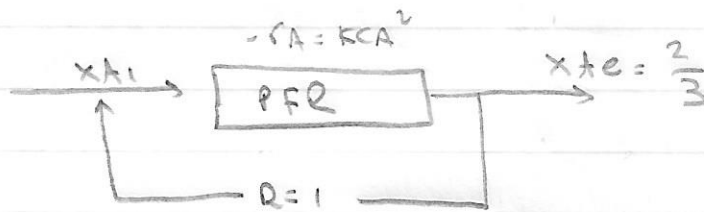
$$\text{Αρα } -r_A = 904,2 e^{-\frac{24,09}{RT}} \cdot C_A^2$$

$$\left(\frac{5AX-1}{AX-1} \right) \frac{1AX}{5AX} = \frac{50}{10} \Rightarrow \frac{5AX-1}{(AX-1)5AX} \cdot AX = \frac{50}{10} \quad (8) \cdot (9)$$

$$\left(\frac{5AX-1}{AX-1} \right) \frac{1AX}{5AX} = \frac{50}{10} \Rightarrow \frac{5AX-1}{(AX-1)5AX} \cdot AX = \frac{50}{10}$$

παράδειγμα 5,6

$2A \rightarrow B$ $2^{\text{ος}}$ τάξης



PFR με ανακύκλωση:

$$V = Q_0 C_{A0} (1+R) \int_{x_{A1}}^{x_{Ae}} \frac{dx_A}{-r_A} \Rightarrow x_{A1} = \frac{x_{Ae} R}{1+R}$$

$$\Rightarrow V = Q_0 C_{A0} (1+R) \int_{\frac{x_{Ae} R}{1+R}}^{x_{Ae}} \frac{dx_A}{k C_A^2}$$

$$\Rightarrow V = Q_0 C_{A0} (1+R) \int_{\frac{2}{3} \cdot \frac{1}{2}}^{\frac{2}{3}} \frac{dx_A}{k C_{A0}^2 (1-x_A)^2} \Rightarrow \frac{Q_0 (1+R)}{k C_{A0}} \left[\frac{1}{1-x_A} \right]_{1/3}^{2/3}$$

$$\Rightarrow V = \frac{2Q_0}{k C_{A0}} \left[\frac{1}{1-x_A} \right]_{1/3}^{2/3} \Rightarrow \boxed{V = \frac{3Q_0}{k C_{A0}}} \text{ (1)}$$

PFR χωρίς ανακύκλωση:

$$V = Q_0 C_{A0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{k C_{A0}^2 (1-x_A)^2} \Rightarrow V = \frac{Q}{k C_{A0}} \left[\frac{1}{1-x_A} - 1 \right]$$

$$\Rightarrow V = \frac{Q_0}{k C_{A0}} \frac{x_A}{1-x_A} \text{ (2)}$$

$$\text{(1)} \cdot \text{(2)} \Rightarrow \frac{V}{V} = \frac{3Q_0}{k C_{A0}} \Rightarrow x_A = 0,75 \text{ (75\%)}$$

$$\frac{Q}{k C_{A0}} \left(\frac{x_A}{1-x_A} \right)$$

$\Rightarrow$ Επομένως χωρίς ανακύκλωση η μετατροπή είναι μεγαλύτερη.

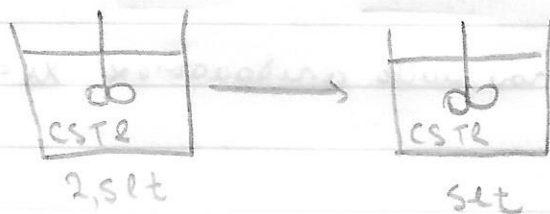
παράδειγμα 4,3

$$T = 25^{\circ}\text{C} \Rightarrow T = 273 + 25 \Rightarrow T = 298\text{K}$$

$$r = 0,158 \text{ CA } [\text{mol}/(\text{cm}^3 \cdot \text{min})] \Rightarrow k = 0,158 \text{ min}^{-1} \Rightarrow \text{επειδή έχουμε αντιστάσεις}$$

$$Q = 500 \text{ cm}^3/\text{min}$$

$$C_A = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$$



$r_A = 0,158 \text{ CA}$ η ταχύτητα αντίδρασης είναι 1^η τάξης

$$\text{Για CSTR 1^{ης} τάξης: } V = \frac{Q X_A}{k(1-X_A)} \Rightarrow X_A = \frac{V k}{V k + Q} \Rightarrow X_A = \frac{V/Q k}{V/Q k + 1} \Rightarrow X_A = \frac{2k}{2k+1} \quad (1)$$

$$\text{Για CSTR ογκού } 5 \text{ lt: } \tau = V/Q \Rightarrow \tau = \frac{5 \text{ lt} \cdot 1000 \text{ cm}^3/\text{lt}}{500 \text{ cm}^3/\text{min}} \Rightarrow \tau = 10 \text{ min}$$

$$(1) \Rightarrow X_A = \frac{10 \text{ min} \cdot 0,158 \text{ min}^{-1}}{10 \text{ min} \cdot 0,158 + 1} \Rightarrow X_A = 0,612 \text{ (61,2\%)}$$

Για 2 CSTR σε σειρά ογκού 2,5 lt ο καθένας με $Q = 500 \frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$

$$\Rightarrow \tau_1 = \tau_2 = V/Q = \frac{2,5 \text{ lt} \cdot 1000 \text{ cm}^3/\text{lt}}{500 \text{ cm}^3/\text{lt}} \Rightarrow \tau_1 = \tau_2 = 5 \text{ min}$$

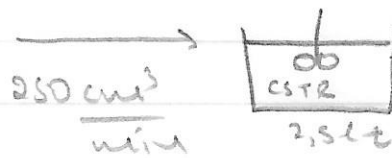
Η μεταβολή στην εξόδο συσχετίζεται 2 αντιδραστήρων ίσων ογκών και συνιστά 1^η τάξης

$$X_A = 1 - \frac{1}{(1+k\tau)^N} \Rightarrow X_A = 1 - \frac{1}{(1+0,158 \cdot 5 \text{ min})^2}$$

$$\Rightarrow X_A = 0,688 \text{ (68,8\%)}$$

Αρα η μεταβολή είναι μεγαλύτερη για 2 CSTR με σειρά

(6)



0 χρόνος για να δει CSTR
είναι: $\tau = V/Q$

$$\Rightarrow \tau = 10 \text{ min}$$



Η μετατροπή συνήθως του να δει ανδραστική $X_A = \frac{\tau k}{1 + \tau k}$

$$\Rightarrow X_A = 0,612 (61,2\%)$$

Διενεργεί η μετατροπή θα είναι για ουσίες στο 1 CSTR

με $V = 5 \text{ Lt}$ και $Q = 500 \text{ cm}^3/\text{min}$

(6) Για PFR $-\frac{V k}{Q} = \ln(1 - X_A) \Rightarrow -\tau k = \ln(1 - X_A)$

$$\Rightarrow X_A = 1 - e^{-\tau k} \Rightarrow X_A = 0,794 (79,4\%)$$

(8) Για pfr $\tau / CA_0 = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A}$ ①

$$\text{①} \Rightarrow \frac{\tau}{CA_1} = \int_{X_{A1}}^{X_{A2}} \frac{dX_A}{-r_A} \Rightarrow \frac{\tau}{CA_1} = \int_{X_{A1}}^{X_{A2}} \frac{dX_A}{k CA_1 (1 - X_A)} \Rightarrow \tau k = \int_{X_{A1}}^{X_{A2}} \frac{dX_A}{1 - X_A}$$

$$\Rightarrow X_{A2} = 1 - (1 - X_{A1}) e^{-\tau k}$$

$$\Rightarrow X_{A2} = 0,746 (74,6\%)$$

Θα αυξηθεί

παράδειγμα 5,4

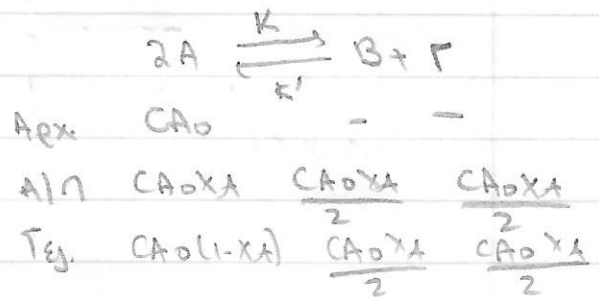
$$C_{A0} = 24,05 \text{ mol/l}$$

$$Q = 2831,7 \text{ lt/h}$$

$$K = 0,4162 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{molh}$$

$$K = \frac{K}{K'} = 16$$

$$X_A = 0,711$$



Στην ισορροπία: $C_A = C_{A0}(1-X_A) \Rightarrow C_A = 6,94 \text{ mol/l}$
 $C_B = C_\Gamma = \frac{C_{A0}X_A}{2} = 8,55 \text{ mol/l}$

Για CSTR $\Rightarrow V = \frac{Q C_{A0} X_A}{-r_A}$ (Θετούμε να βρούμε το r_A)



Ο ρυθμός με αμφίδρομη αντίδραση:

$$\textcircled{2} -r_A = K C_A^2 - K' C_B C_\Gamma \Rightarrow -r_A = 18,14 \text{ mol/lt.h}$$

$$\text{Από } \textcircled{1} V = 2667,06 \text{ lt}$$

$$\textcircled{B} \textcircled{2} \Rightarrow -r_A = K \left(C_A^2 - \frac{C_B C_\Gamma}{K} \right)$$

$$C_B = C_\Gamma = \frac{C_{A0}X_A}{2} \Rightarrow \frac{C_{A0}(C_{A0}-C_A)}{\frac{C_{A0}}{2}} \Rightarrow C_B = C_\Gamma = \frac{C_{A0}-C_A}{2}$$

$$\Rightarrow -r_A =$$

παράδειγμα 6,1

Μηχανισμός (α): $r = K_S \theta_A - K'_S \theta_B P_T$ (1)

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \quad (2)$$

$$(4) \theta_T = \frac{1}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$$

$$\theta_B = \frac{K_B P_B}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \quad (3)$$

$$(1) \Rightarrow r = K_S \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B} - K'_S \frac{K_B P_B P_T}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \Rightarrow r = \frac{K_S K_A P_A - K'_S K_B P_B P_T}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \quad (5)$$

Εφόσον τα δεδομένα είναι αρχικών πυθμών σημαίνει ότι το Α δεν έχει μετατροπές σε μεγάλο βαθμό σε Β και Γ. Επομένως μπορούμε να θεωρήσουμε ότι $P_B = P_T = 0$.

$$(6) r = \frac{K_S K_A P_A}{1 + K_A P_A} \Rightarrow r = \frac{K_S K_A P}{1 + K_A P} \quad P = P_A + P_B + P_T \Rightarrow P = P_A$$

$$\frac{1}{r} = \frac{1 + K_A P}{K_S K_A P} \Rightarrow \frac{P}{r} = \frac{1}{K_S K_A} + \frac{1}{K_S} P \quad (7)$$

$$y = A + B x$$

12/10/21

Χημική Κινητική

Παράδειγμα 2,1

$$z = (n_1 - n_{i0}) / v_i \quad (1)$$

Γνωρίζουμε ότι το $x_1 = 0,8 \rightarrow$

$$n_{i0} = 5 \text{ mol } C_6H_6$$

$$(n_{i0} - n_1) / n_{i0} = 0,8 \Rightarrow n_1 = n_{i0}(1 - 0,8)$$

$$n_{20} = 50 \text{ mol } O_2$$

$$n_1 = 5(1 - 0,8) \text{ mol}$$

$$n_{30} = 0 \text{ mol } CO_2$$

$$n_1 = 1 \text{ mol } C_6H_6$$

$$n_{40} = 0 \text{ mol } H_2O$$

$$x_{C_6H_6} = x_1 = 0,80$$

$$T = ?$$

$$n_1, n_2, n_3, n_4 = ?$$

$$(1) \rightarrow z = \frac{1-5}{-1} \rightarrow z = 4 \quad \text{ή μπορούμε να χρ. το } (x = -\frac{v_i}{n_i})$$

για οτι τα ατομικά της αντίδρασης

$$n_i = n_{i0} + v_i z \quad (2)$$

$$\text{για το } O_2: (2) \rightarrow n_2 = n_{20} + v_2 \cdot z = 50 \text{ mol} + (-7,5) 4 = 20 \text{ mol } O_2$$

$$\text{για το } CO_2: (3) \rightarrow n_3 = n_{30} + v_3 z = 0 + 6 \cdot 4 = 24 \text{ mol } CO_2$$

$$\text{για το } H_2O: (4) \rightarrow n_4 = n_{40} + v_4 z = 0 + 3 \cdot 4 = 12 \text{ mol } H_2O$$

$$x_{O_2} = x_2 = (50 - 20) / 50 = 3/5$$

Σημειώσεις

(1) Αν αλλάξει ο όγκος αλλάζει και η συγκέντρωση ($C = n/v$)

(2) Αν η αντίδραση πραγματοποιείται ισοθερμικά και

$$T = T_0$$

$$V = V_0 \frac{p_0}{p} \left(1 + \frac{\sum v}{n_{T_0}} \right)$$

(3) Αν $p = p_0$ δηλ. η αντίδραση πραγματοποιείται υπό σταθερή πίεση

$$V = V_0 \frac{T}{T_0} \left(1 + \frac{\sum v}{n_{T_0}} \right)$$

④ Av $V=V_0$

$$P = P_0 \frac{T}{T_0} \left(1 + \frac{V}{nT_0} \right)$$

⑤ Av $P=P_0$ και $T=T_0$ $V=V_0 \left(1 + \frac{V}{nT_0} \right)$

$$r_i = 1/V \cdot \frac{dn_i}{dt} \xrightarrow{C=n/V} v_i = \frac{dC_i}{dt} \quad \left[\frac{\text{moles}}{\text{sm}^3} \right]$$

οπου n_i = τα moles του C

C_i = η συγκέντρωση της

ου $r_i > 0$ το i είναι προϊόν

$r_i < 0$ το i είναι αντιδραστήριο

Χημική Κινητική (12/10/21)

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$$

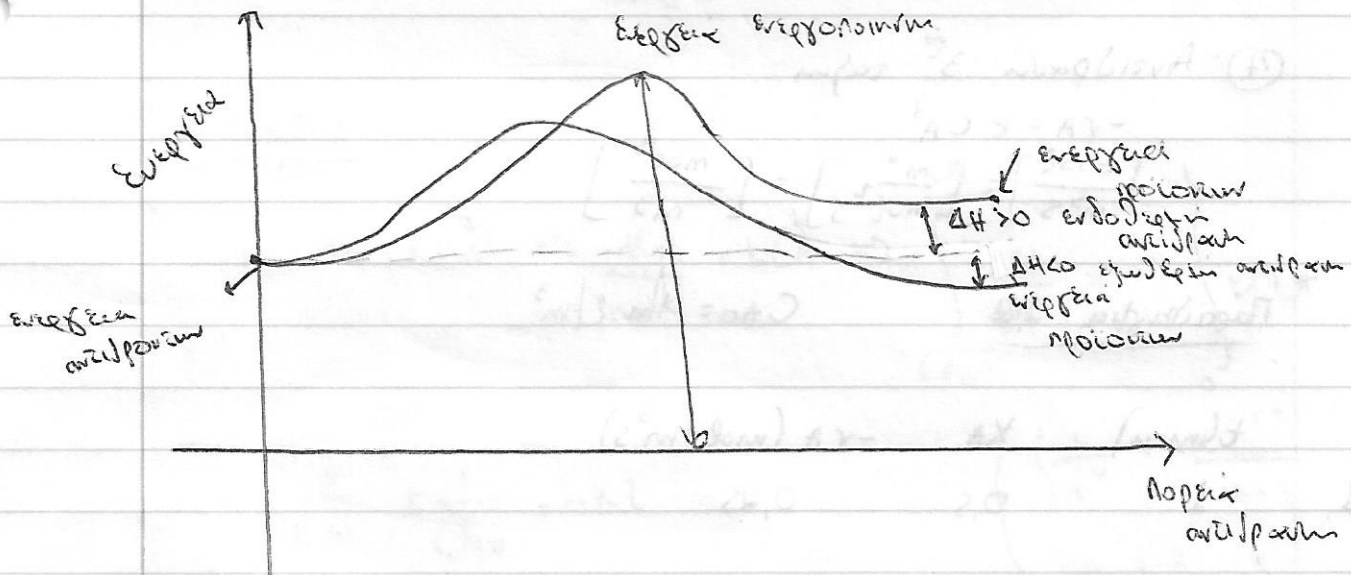
A: προτυπικός παράγοντας = σταθερά

οι μονάδες του A είναι ίδιες με αυτές του k

E: η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης

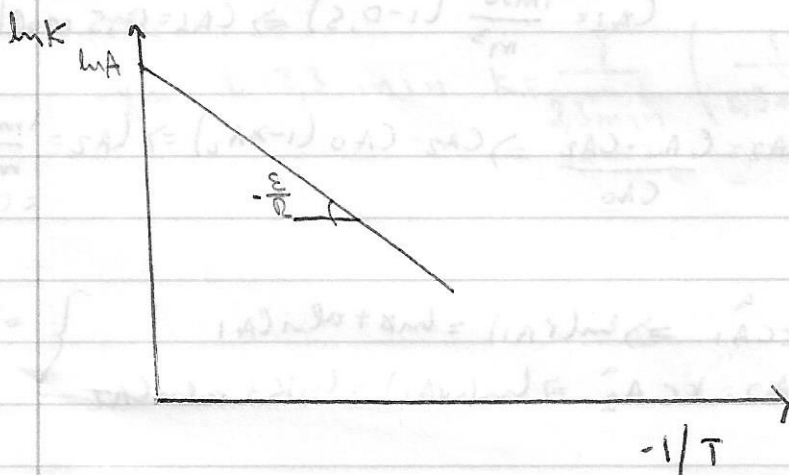
τα A και E δεν εξαρτώνται από την T.

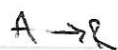
$$\Rightarrow -r_A = A e^{-E/RT} C_A^a C_B^b$$
$$-r_A = k \cdot C_A^a C_B^b$$



Εξίσωση Arrhenius: $k = A e^{-E/RT} \Rightarrow \ln k = \ln A - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T}$

$\hookrightarrow y = B + C \cdot x$





① Αντίδραση μηδενικού τάξης:

$$-r_A = k \cdot C_A^0 = k$$

$$\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}} \right] = \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}} \right]$$

② Αντίδραση 1^{ης} τάξης: $-r_A = k \cdot C_A$

$$\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}} \right] \stackrel{1}{\sim} \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right]$$

③ Αντίδραση 2^{ης} τάξης

$$-r_A = k \cdot C_A^2$$

$$\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}} \right] = \left[\frac{\text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}} \right] = \left[\frac{\text{mol}^2}{\text{m}^6} \right]$$

④ Αντίδραση 3^{ης} τάξης

$$-r_A = k \cdot C_A^3$$

$$\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}} \right] = \left[\frac{\text{m}^6}{\text{mol}^2 \cdot \text{s}} \right] = \left[\frac{\text{mol}^3}{\text{m}^9} \right]$$

*

Παράδειγμα 2.2

$$C_{A0} = 1 \text{ mol/m}^3$$

	$t(\text{min})$	X_A	$-r_A (\text{mol/m}^3 \cdot \text{s})$
1	1	0,5	0,25
2	2,3	0,7	0,09

για $t = 1 \text{ min}$

$$X_{A1} = \frac{C_{A0} - C_{A1}}{C_{A0}} \Rightarrow C_{A1} = C_{A0}(1 - X_{A1}) \Rightarrow$$

$$C_{A1} = \frac{1 \text{ mol}}{\text{m}^3} (1 - 0,5) \Rightarrow C_{A1} = 0,5 \text{ mol/m}^3$$

$$\text{για } t = 2,3 \text{ min} \quad X_{A2} = \frac{C_{A0} - C_{A2}}{C_{A0}} \Rightarrow C_{A2} = C_{A0}(1 - X_{A2}) \Rightarrow C_{A2} = \frac{1 \text{ mol}}{\text{m}^3} (1 - 0,7) = 0,3 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

$$-r_A = k C_A^0$$

$$\text{για } t = 1 \text{ min} \quad -r_{A1} = k C_{A1}^0 \Rightarrow \ln(-r_{A1}) = \ln k + 0 \ln C_{A1}$$

$$\text{για } t = 2,3 \text{ min} \quad -r_{A2} = k C_{A2}^0 \Rightarrow \ln(-r_{A2}) = \ln k + 0 \ln C_{A2}$$

} $\Rightarrow$

$$\Rightarrow \ln(-r_{A1}) - \ln(-r_{A2}) = a (\ln C_{A1} - \ln C_{A2})$$

$$a = \frac{\ln(-r_{A1}) - \ln(-r_{A2})}{\ln C_{A1} - \ln C_{A2}} \Rightarrow a = \frac{\ln 0,25 - \ln 0,09}{\ln 0,5 - \ln 0,3} \Rightarrow \boxed{a=2}$$

α' δεδοτος $-r_{A1} = k C_{A1}^a \Rightarrow k = \frac{-r_{A1}}{C_{A1}^2} \Rightarrow k = \frac{0,25 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \text{min}}}{0,5^2 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}} = 1 \frac{\text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{min}}$

$$k = 1 \text{ m}^3 / \text{mol} \cdot \text{min}$$

$$-r_{A2} = k C_{A2}^a \Rightarrow k = \frac{-r_{A2}}{C_{A2}^2} \Rightarrow k = \frac{0,09 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \text{min}}}{0,3^2 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}} = 1 \text{ m}^3 / \text{mol} \cdot \text{min}$$

β' δεδοτος

$$-r_A = k C_A^2 \Rightarrow \frac{-dC_A}{dt} = k C_A^2 \Rightarrow \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^2} = - \int_0^t k dt$$

$$= -\frac{1}{C_A} + \frac{1}{C_{A0}} = -kt$$

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} \right)$$

$$\left(\int \frac{1}{x^v} = \frac{x^{-v+1}}{-v+1} \right. \\ \left. \text{για } v=2 \quad \frac{x^{-2-1}}{-2-1} = -\frac{1}{x} \right)$$

για $t=1 \text{ min}$ $k = \frac{1}{1 \text{ min}} \left(\frac{1}{0,5 \text{ mol/m}^3} - \frac{1}{1 \text{ mol/m}^3} \right) = 1 \text{ m}^3 / \text{mol} \cdot \text{min}$

ή

για $t=2,3 \text{ min}$ $k = \frac{1}{2,3 \text{ min}} \left(\frac{1}{0,3 \text{ mol/m}^3} - \frac{1}{1 \text{ mol/m}^3} \right) = 1 \frac{\text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{min}}$

Παράδειγμα 2,3

$$\left. \begin{aligned} k_1 &= A e^{-E/RT_1} \\ k_2 &= A e^{-E/RT_2} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{k_1}{k_2} = \frac{e^{-E/RT_1}}{e^{-E/RT_2}} \Rightarrow \frac{k_1}{k_2} = e^{E/R \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} \quad (1)$$

Για απλ. 1^η τάξη $-r_A = kCA \Rightarrow -\frac{dCA}{dt} = kCA$

$$\Rightarrow \int_{CA_0}^{CA} \frac{dCA}{CA} = \int_0^t -k dt$$

$$\ln CA - \ln CA_0 = -kt \Rightarrow \ln \frac{CA}{CA_0} = -kt \Rightarrow CA_0 = CA e^{-kt} \quad (2)$$

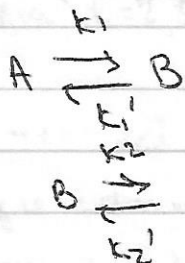
$$\left. \begin{aligned} CA_1 &= CA_0 e^{-k_1 t_1} \\ CA_2 &= CA_0 e^{-k_2 t_2} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &\text{το } CA_1 = CA_2 \Rightarrow e^{-k_1 t_1} = e^{-k_2 t_2} \Rightarrow k_1 t_1 = k_2 t_2 \\ &\Rightarrow \frac{k_1}{k_2} = \frac{t_2}{t_1} = \frac{155}{30.60s} = \frac{1}{120} \end{aligned}$$

το $CA_1 = CA_2$ γιατί έχουμε 2 ποσότητες ουσίας που στις 2 περιπτώσεις επεξεργάζονται στο ίδιο διάστημα CA

$$(1) \Rightarrow \frac{k_1}{k_2} = e^{E/R \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} \Rightarrow \ln k_1/k_2 = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow$$

$$E = \frac{R \ln \frac{k_1}{k_2}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = \frac{8,314 \frac{J}{mol \cdot K} \cdot \ln \frac{1}{120}}{\frac{1}{347K} - \frac{1}{336K}}$$

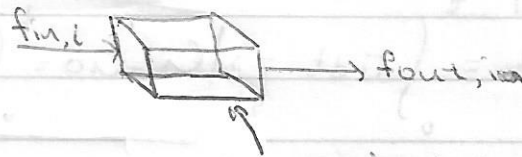
$$E = 422,06 \text{ J/mol}$$



$$K_1 = \frac{k_1}{k_1'} = \frac{CB}{CA} \Rightarrow CB = \frac{CA k_1}{k_1'}$$

$$K_2 = \frac{k_2}{k_2'} = \frac{CC}{CB} \Rightarrow CC = \frac{CB k_2}{k_2'}$$

ΤΥΒΑ 25/10/21.



υπαρξάντων ή παρέρχων
όγκων της χημικής αντίδρασης

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{ουδαμείς} \\ \text{ως moles} \\ \text{της ουσίας } A_i \\ \text{ανα μονάδα} \\ \text{χρόνου} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{εισερχόμενες} \\ \text{moles της ουσίας} \\ A_i \text{ ανα μονάδα} \\ \text{χρόνου} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{εξερχόμενες moles της} \\ \text{ουσίας } A_i \text{ ανα} \\ \text{μονάδα χρόνου} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{παρεχόμενη} \\ \text{υπαρξάντων} \\ \text{moles της ουσίας } A_i \\ \text{ανα μονάδα χρόνου} \end{array} \right\}$$

* Ισολογία μάζας το οποίο χρησιμοποιείται

$$\frac{dn_i}{dt} = f_{in,i} - f_{out,i} + r_i$$

ερχόμενες αναλογίες με τον χρόνο
του αντίδρασης

$$(\text{mol/s}) \quad (\text{mol/s}) \quad (\text{mol/s}) \quad (\text{mol/s})$$

Ανάλυση για γενόμοιο έργο = Batch

$$\text{Ισολογία μάζας: } \frac{dn_i}{dt} = f_{in,i} - f_{out,i} + r_i \quad (1)$$

- Εφόσον σε αυτό τον χρόνο αντίδρασης δεν υπάρχει ουδεμία

είσοδος αντίδρασης και άρα έχουμε πρώτα έργο: $f_{in,i} = f_{out,i} = 0 \quad (2)$

- Έαν υποθέσουμε εγχείριση ή αγωγή της ουσίας A_i θα είναι ίδια σε όλο τον όγκο του αντιδραστήρα.

$$n_i = C_i V \quad (3) \quad \text{και} \quad R_i = r_i V \rightarrow [m^3] \quad (4)$$

$\downarrow$ $\downarrow$
 $[mol/s]$ $[mol/m^3]$

όπου C_i : η συγκέντρωση της ουσίας A_i

εντός του αντιδραστήρα.

r_i : ο συνολικός ρυθμός παραγωγής ή
υπαρξάντων της ουσίας A_i

$$\textcircled{1} \xrightarrow{\textcircled{2}} \frac{dC_i}{dt} = r_i \quad \xrightarrow{\text{on } V_{total}} \frac{dC_i}{dt} = r_i$$

$$\Rightarrow \int_{C_{i0}}^t dC_i = \int_0^t r_i dt \Rightarrow C_i - C_{i0} = \int_0^t r_i dt \quad \textcircled{5}$$

Σχ. εφ. αναδραστική Batch.

ή αν μας ενδιαφέρει ο χρόνος αν αναδραστική μέχρι να επέλθει η συγκεκριμένη μεταβολή αν αναδραστική αν ονομάζουμε από C_{i0} σε C_i :

$$\frac{dC_i}{dt} = r_i \Rightarrow \int_0^t dt = \int_{C_{i0}}^{C_i} \frac{dC_i}{r_i} \Rightarrow t = \int_{C_{i0}}^{C_i} \frac{dC_i}{r_i} \quad \textcircled{6}$$

Σχ. εφ. αναδραστική Batch.

Α) Εφαρμογή σε κινητική 1^{ης} τάξης



ο ρυθμός: $r_A = -k \cdot C_A$ $\textcircled{7}$

$$\textcircled{6} \Rightarrow t = \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{-k C_A} \Rightarrow t = \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{-k C_A} \Rightarrow t = -\frac{1}{k} \ln \frac{C_A}{C_{A0}} \quad \textcircled{8}$$

Σχ. εφ. για batch αναδραστική και κινητική 1^{ης} τάξης

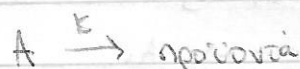
αν θέσουμε να εμφανιστεί αν Σχ. εφ. πρ.

$$\text{αν μετατρέψουμε } X_A: X_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} \Rightarrow C_A = C_{A0}(1 - X_A)$$

$$\textcircled{8} \Rightarrow t = -\frac{1}{k} \ln \frac{C_{A0}(1 - X_A)}{C_{A0}} \Rightarrow t = -\frac{1}{k} \ln(1 - X_A) \quad \textcircled{9}$$

Σχ. εφ. Batch και κινητική 1^{ης} τάξης

Β) Εφαρμογή σε κινητική 2^{ης} τάξης



ρυθμός: $r_A = -k \cdot C_A^2$ οπότε $\textcircled{6} \Rightarrow t = \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{-k C_A^2} \Rightarrow t = \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{-k C_A^2}$

$$\Rightarrow t = -\frac{1}{k} \left[-\frac{1}{C_A} + \frac{1}{C_{A0}} \right] \Rightarrow t = \frac{1}{k} \left[\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} \right] \quad \textcircled{10}$$

Σχ. εφ. για Batch αναδραστική και κινητική 2^{ης} τάξης

ή αν θέσουμε να ευρεσούμε το ΣX εφ' ανόδου μας ως X_A :

$$t = \frac{1}{k} \left[\frac{1}{CA_0(1-X_A)} - \frac{1}{CA_0} \right] \Rightarrow \boxed{t = \frac{1}{kCA_0} \cdot \frac{X_A}{1-X_A}} \quad (11)$$

↳ ΣX εφ' για ανόδους Batch να υμνησκή 2^η τάξη

Παράδειγμα 3,1



Α' ερώτος

ΣX εφ' για Batch ανόδους να υμνησκή 1^η τάξη:

$$t = \frac{-\ln(1-X_A)}{k} \Rightarrow k = \frac{-\ln(1-X_A)}{t} \Rightarrow k = \frac{-\ln(1-0,5)}{5 \text{ min}} \Rightarrow k = 0,0023 \text{ s}^{-1}$$

Β' ερώτος

σε χρόνο $t = 5 \text{ min} \rightarrow X_A = 0,5$ δηλ $CA = \frac{CA_0}{2}$

αφ' ο χρόνος ημίσεως είναι $t_{1/2} = 5 \text{ min}$

Για να υμνησκή 1^η τάξη ισχύει: $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \Rightarrow k = \frac{\ln 2}{5 \text{ min} \cdot \frac{60 \text{ s}}{\text{min}}}$

$$\Rightarrow k = 0,0023 \text{ s}^{-1}$$

ΣX εφ' Batch να

υμνησκή 2^η τάξη: $t = \frac{-\ln(1-0,75)}{0,0023 \text{ s}^{-1}} \Rightarrow t = 602,7 \text{ s} \approx 10 \text{ min.}$

Αντικαθιστώντας CSTR

λογω ομογενούς ανάμειξης

$$n_i = C_i V$$

$$r_i = r_i V$$

ισορροπία μάζας

$$\frac{dn_i}{dt} = f_{in,i} - f_{out,i} + r_i \Rightarrow$$

$$\frac{dC_i V}{dt} = Q C_{in,i} - Q C_{out,i} + r_i V \quad (1)$$

$f_{in,i}$



$f_{out,i}$

ονού $Q = Q_{in} = Q_{out}$ η ομογενοποίηση να μην εμπεριλαμβάνει την εφεξομένην των εφεξομένην $[m^3/s]$

Ισχύει $F = Q \cdot C$

$\left[\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right] \cdot \left[\frac{\text{m}^3}{\text{s}} \right] \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right]$

Το F εμφανίζει παροχή μολών $[\text{mol/s}]$

ω Q εμφανίζει παροχή όγκου $[\text{m}^3/\text{s}]$

Αν ο όγκος παραμένει σταθερός:

• ① $\Rightarrow \frac{dC_i}{dt} = \frac{Q}{V} \cdot (C_{in,i} - C_{out,i}) + r_i$ ②

Συνδυάζοντας, η μεταβολή του CSTR γίνεται σε μοναχές συνδυασμού

Δηλ. $\frac{dC_i}{dt} = \frac{dC_i}{dt} = 0$

② $\Rightarrow \frac{Q}{V} (C_{in,i} - C_{out,i}) + r_i = 0 \Rightarrow V = \frac{Q(C_{i0} - C_i)}{-r_i}$ ③

δηλώνουμε: $C_i = C_{i0}(1 - X_i)$ ④

③ $\stackrel{④}{\Rightarrow} \boxed{V = \frac{Q \cdot X_i \cdot C_{i0}}{-r_i}} \rightarrow \text{Σχ. εφ. για CSTR αναδραστικά.}$

Όπου $z = \frac{V}{Q}$ ο χώρος χρόνου του αναδραστικού

$z = \frac{X_i C_{i0}}{-r_i}$

Α) Εφαρμογή για μονομερή 1^{ης} τάξης $A \rightarrow \text{προϊόντα}$

$-r_A = k \cdot C_A = k \cdot C_{A0} (1 - X_A)$

Σχ. εφ. $V = \frac{Q \cdot X_A \cdot C_{A0}}{k \cdot C_{A0} (1 - X_A)} \Rightarrow \boxed{V = \frac{Q \cdot X_A}{k(1 - X_A)}} \rightarrow \text{Σχ. εφ. CSTR για μονομερή 1^{ης} τάξης.}$

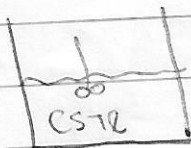
Β) Εφαρμογή για μονομερή 2^{ης} τάξης $\Rightarrow z = \frac{X_A}{k(1 - X_A)}$
 $A \rightarrow \text{προϊόντα}$

$-r_A = k \cdot C_A^2 = k \cdot C_{A0}^2 (1 - X_A)^2$

Σχ. εφ. $V = \frac{Q \cdot X_A \cdot C_{A0}}{-r_A} \Rightarrow V = \frac{Q \cdot X_A \cdot C_{A0}}{k \cdot C_{A0}^2 (1 - X_A)^2} \Rightarrow V = \frac{Q \cdot X_A}{k \cdot C_{A0} (1 - X_A)^2} \Rightarrow$

$z = \frac{X_A}{k \cdot C_{A0} (1 - X_A)^2}$ Σχ. εφ. CSTR για μονομερή 2^{ης} τάξης

παράδειγμα 3,2



$$V = 100 \text{ L}$$

$$Q = 0,2 \text{ L/s}$$

$$k = 0,33 \text{ L/mol}\cdot\text{s}$$

$$C_{A0} = 0,1 \text{ mol/L}$$

Αντίδραση 2^{ης} τάξης $-r_A = kC_A^2 = k(C_{A0}^2(1-X_A)^2)$

Σχ. 2) για CSTR με αντίδραση 2^{ης} τάξης

$$V = \frac{Q \cdot X_A}{k(1-X_A)^2 C_{A0}} \Rightarrow$$

$$\frac{V k \cdot C_{A0}}{Q} - \left(1 + \frac{2 V k \cdot C_{A0}}{Q}\right) X_A + \frac{V k \cdot C_{A0}}{Q} X_A^2 = 0$$

με αντικατάσταση:

$$\frac{1,00 \text{ L} \cdot 0,33 \text{ L} \cdot 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{\text{mol}\cdot\text{s}} \cdot \frac{1}{0,2 \frac{\text{L}}{\text{s}}} - \left(1 + 2 \cdot \frac{1,00 \text{ L} \cdot 0,33 \text{ L}}{\text{mol}\cdot\text{s}} \cdot \frac{1}{0,2 \frac{\text{L}}{\text{s}}}\right) X_A + \frac{1,00 \text{ L} \cdot 0,33 \text{ L}}{\text{mol}\cdot\text{s}} \cdot \frac{1}{0,2 \frac{\text{L}}{\text{s}}} X_A^2 = 0$$

$$+ 1,00 \text{ L} \cdot 0,3 \frac{\text{L}}{\text{s}} \cdot X_A^2$$

$$\Rightarrow 16,5 - 34 \cdot X_A + 16,5 X_A^2 = 0$$

$$0,2 \frac{\text{L}}{\text{s}}$$

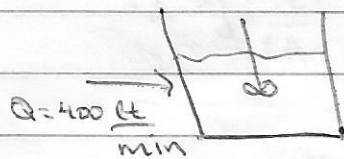
$$\Delta = 34^2 - 4 \cdot 16,5 = 67$$

$$X_A = \frac{34 \pm \sqrt{67}}{33} =$$

$$\begin{cases} X_{A1} = 1,28 \text{ Απορρ. } > 1 \\ X_{A2} = 0,782 = 78,2\% \end{cases}$$

TXBA 26/10/21.

Παράδειγμα 3,3



$$C_{A0} = 100 \text{ mol/lt}$$

$$-r_A = 200 \cdot C_A C_B$$

$$C_{B0} = 200 \text{ mol/lt}$$

$$X_A = 99.9\%$$

$$V = ?$$

Σχ. εγ. για CSTR $V = \frac{Q \cdot C_{A0} \cdot X_A}{-r_A}$

$$V = \frac{Q C_{A0} \cdot X_A}{-r_A} \quad (1)$$

οπου $-r_A = 200 C_A C_B$

$$X_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} \Rightarrow C_A = C_{A0}(1 - X_A) \quad (2)$$

$$X_B = \frac{C_{B0} - C_B}{C_{B0}} \Rightarrow C_B = C_{B0}(1 - X_B) \quad (3) \text{ αρα } C_B = C_{B0} - C_{A0} X_A \quad (4)$$



Αρχ. $C_{A0} \quad C_{B0}$

Α/α. $C_{A0} - X_A \quad C_{A0} - X_A \quad C_{A0} - X_A$

Τελικα $C_{A0} - C_{A0} X_A \quad C_{B0} - C_{A0} X_A \quad C_{A0} X_A$

Α εγ. πουδκου $-r_A = \frac{200 (C_{A0}(1 - X_A) (C_{B0} - C_{A0} X_A))}{(1 - X_A)^2} \quad (5)$

$$\left. \begin{array}{l} C_{A0} = 100 \text{ mol/lt} \\ C_{B0} = 200 \text{ mol/lt} \end{array} \right\} \Rightarrow C_{B0} = 2C_{A0}$$

$$(5) \Rightarrow -r_A = 200 C_{A0} (1 - X_A) (2C_{A0} - C_{A0} X_A)$$

$$\Rightarrow -r_A = 200 C_{A0}^2 (1 - X_A) (2 - X_A) \quad (6)$$

$$(1) \xrightarrow{(6)} V = \frac{Q C_{A0} \cdot X_A}{200 C_{A0}^2 (1 - X_A) (2 - X_A)} \Rightarrow V = \frac{Q X_A}{200 C_{A0} (1 - X_A) (2 - X_A)}$$

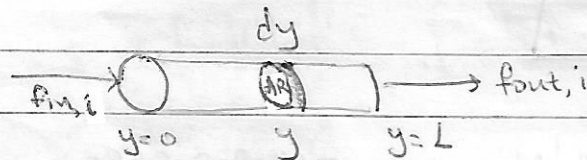
$\Rightarrow$

$$V = 400 \frac{\text{lt}}{\text{min}} \cdot 0,999$$

$$\Rightarrow V = 19,96 \text{ lt}$$

$$200 \frac{\text{lt}}{\text{min}} \cdot 100 \frac{\text{mol}}{\text{lt}} (1-0,999) (2-0,999)$$

Αντικείμενο αρχ. Στοιχείων



$$\text{ισοζύγιο μάζας: } \frac{dn_i}{dt} = f_{in,i} - f_{out,i} + R_i \quad (1)$$

$R_i \neq r_i V$ επειδή ο πυθμένας των αντιδράσεων δεν παραμένει σταθερός

→ $R_i = \int_V r_i dV \quad (1) \Rightarrow \frac{dn_i}{dt} = f_{in,i} - f_{out,i} + \int_V r_i dV \quad (2)$

0 αντιδράσεις PFR γεμάτος με υλικά συνδυασ: $\frac{dn_i}{dt} = 0$

$$(2) \Rightarrow 0 = f_{in,i} - f_{out,i} + \int_V r_i dV \quad (3)$$

Αν 0 αντιδράσεις έχει μήκος L και εμβαδό διατομής $A_R: V = A_R \cdot L$

$$(3) \Rightarrow f_{in,i} - f_{out,i} = - \int_0^L r_i A_R dy \quad (4)$$

Εκφραζόμενη, θεωρούμε ανισοταξία y από τον χώρο των αντιδράσεων
 ένα διαφορικό στοιχείο ογκού $dV = A_R dy$ και σχετίζουμε το ισόζυγιο
 στη διατομή του πορτί $df_i = r_i dV \Rightarrow df_i = A_R \cdot r_i dy \quad (5)$

$$C_i = C_{i0} (1-x_i)^{x_R} \Rightarrow Q C_i = Q C_{i0} (1-x_i) \Rightarrow f_i = f_{i0} (1-x_i)$$

$$df_i = -f_{i0} dx_i$$

$$(5) \Rightarrow -f_{i0} dx_i = A_R r_i dy \Rightarrow \frac{f_{i0} dx_i}{-r_i} = A_R dy \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \int_0^{x_i} \frac{f_{i0} dx_i}{-r_i} = \int_0^V dV \Rightarrow V \int_0^{x_i} \frac{Q \cdot C_{i0} dx_i}{-r_i} \Rightarrow \frac{V}{Q \cdot C_{i0}} = \int_0^{x_i} \frac{dx_i}{-r_i} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{V}{Q \cdot C_{i0}} = \int_0^{x_i} \frac{dx_i}{-r_i}} \rightarrow \text{Σχ. 8.9 για PFR. } (*)$$

$$\left(\int \frac{dx}{ax+b} = \frac{1}{a} \ln(ax+b) \right)$$

✓ (A) Εφαρμογή σε υμντική 1^η τάξη

A → προϊόντα

$$-r_A = k C_A$$

$$\text{Σχ. ελ.} \quad \frac{z}{C_{A0}} \int_0^{x_A} \frac{d x_A}{k C_A} \Rightarrow \frac{z}{C_{A0}} = \frac{1}{k} \int_0^{x_A} \frac{d x_A}{C_{A0}(1-x_A)} \Rightarrow k z = \int_0^{x_A} \frac{d k}{1-k}$$

$$\Rightarrow k z = -\frac{1}{1} \ln(1-x_A) \Rightarrow C = \frac{-\ln(1-x_A)}{k} \Rightarrow \frac{V}{Q} = -\frac{\ln(1-x_A)}{k}$$

(B) Εφαρμογή σε υμντική 2^η τάξη

A → προϊόντα

$$-r_A = k C_A^2 = k C_{A0}^2 (1-x_A)^2$$

$$\left(\int (ax+b)^v dx = \frac{1}{a} \frac{(ax+b)^{v+1}}{v+1} \right)$$

$$\text{Σχ. ελ.} \quad \int_0^{x_A} \frac{d x_A}{k C_{A0}^2 (1-x_A)^2} = \frac{z}{C_{A0}} \Rightarrow \int_0^{x_A} \frac{d x_A}{(1-x_A)^2} = z k C_{A0} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{1}{1-x_A} - \frac{1}{1-0} = z k C_{A0} \Rightarrow z = \frac{x_A}{k C_{A0}(1-x_A)} \Rightarrow \frac{V}{Q} = \frac{x_A}{k C_{A0}(1-x_A)}$$

Παράδειγμα 3,4

Σχ. εγ. για PFR: $\frac{V}{Q} = CA_0 \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{-r_A} \Rightarrow V = Q CA_0 \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{200 CA_0^2 (1-x_A)(2-x_A)}$

$\Rightarrow V = \frac{Q}{200 CA_0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1-x_A)(2-x_A)} \quad (1)$

$\frac{1}{(1-x_A)(2-x_A)} = \frac{1}{1-x_A} - \frac{1}{2-x_A} = \frac{2-x_A-1+x_A}{(1-x_A)(2-x_A)}$

$\Rightarrow V = \frac{Q}{200 CA_0} \left[\int_0^{x_A} \frac{1}{1-x_A} dx_A - \int_0^{x_A} \frac{1}{2-x_A} dx_A \right] \Rightarrow$

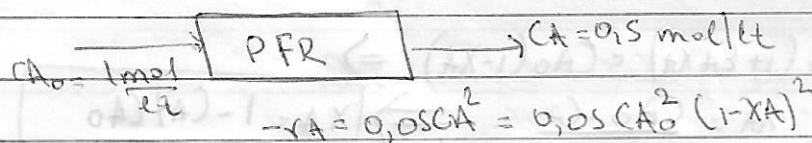
$V = \frac{Q}{200 CA_0} \left[-\ln(1-x_A) + \ln 1 - (-\ln(2-x_A) + \ln 2) \right]$

$\Rightarrow V = \frac{Q}{200 CA_0} \left[-\ln(1-x_A) + \ln(2-x_A) - \ln 2 \right]$

$V = 400 \frac{\text{lt}}{\text{min}} \cdot \frac{1}{200 \frac{\text{lt}}{\text{mol} \cdot \text{min}} \cdot 100 \frac{\text{mol}}{\text{lt}}} \left[-\ln(1-0,999) + \ln(2-0,999) - \ln 2 \right] \Rightarrow$

$\Rightarrow V = 0,124 \text{ lt}$

Παράδειγμα 3,5



Σχ. εγ. για PFR αμελίσσιμα

$2 = CA_0 \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{-r_A} \quad (1) \quad x_A = \frac{CA_0 - CA}{CA_0} \Rightarrow dx_A = -\frac{dCA}{CA_0}$

για $x_A = 0 \Rightarrow CA_0 (CA)$
 $x_A \rightarrow CA$

$\varepsilon = \frac{1-x_A}{1-x_{A0}} = \frac{1-0,999}{1-0,999} = 1$

$$\textcircled{1} \Rightarrow z = C_{A0} \int_{C_{A0}}^C \frac{-dC_A/C_{A0}}{-r_A} \Rightarrow z = \int_{C_{A0}}^C \frac{-dC_A}{0,05 C_A^2} \Rightarrow z = -\frac{1}{0,05} \int_{C_{A0}}^C \frac{dC_A}{C_A^2}$$

$$\int \frac{1}{x^v} dx = \frac{x^{-v+1}}{-v+1} \Rightarrow z = -\frac{1}{0,05} \left[-\frac{1}{C_A} + \frac{1}{C_{A0}} \right] \Rightarrow$$

$$\Rightarrow z = \frac{1}{0,05} \left[\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} \right] \Rightarrow z = \frac{1}{0,05 \frac{\text{lt}}{\text{mol} \cdot \text{min}}} \left[\frac{1}{0,5 \frac{\text{mol}}{\text{lt}}} - \frac{1}{1 \frac{\text{mol}}{\text{lt}}} \right] \Rightarrow z = 20 \text{ min}$$

$$\frac{V}{Q} = 20 \text{ min} \Rightarrow Q = \frac{V}{20 \text{ min}} \Rightarrow Q = \frac{2 \text{ lt}}{20 \text{ min}} \Rightarrow Q = 0,1 \frac{\text{lt}}{\text{min}}$$

① Για αντίδραση συν αερίων φάση όπου έχουμε μεταβολή όγκου

$$V = V_0(1 + \varepsilon_A x_A) \quad \text{όχι: } 1 \quad A \rightarrow 4B$$

όπου ε_A η γραμμετρική μεταβολή

$$\text{ζω όγκου: } \varepsilon_A = \frac{V_{x_A=1} - V_{x_A=0}}{V_{x_A=0}} = \frac{4-1}{1} = 3 > 0.$$



$$\varepsilon_A = \frac{2-5}{5} = -\frac{3}{5} < 0$$

$$V = V_0(1 + \varepsilon_A x_A) \quad \textcircled{1}$$

$$n_A = n_{A0}(1 - x_A) \quad \textcircled{2}$$

$$C_A = \frac{n_A}{V} \quad \textcircled{3} \quad C_{A0} = \frac{n_{A0}}{V_0} \quad \textcircled{4}$$

$$\textcircled{2} \Rightarrow C_A V = C_{A0} V_0 (1 - x_A) \Rightarrow C_A V_0 (1 + \varepsilon_A x_A) = C_{A0} V_0 (1 - x_A)$$

$$\boxed{\frac{\varepsilon_A}{C_{A0}} = \frac{1 - x_A}{1 + \varepsilon_A x_A}}$$

ή γινόμενα ως προς x_A : $C_A(1 + \varepsilon_A x_A) = C_{A0}(1 - x_A) \Rightarrow$

$$x_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_A \varepsilon_A + C_{A0}} \Rightarrow \boxed{x_A = \frac{1 - C_A/C_{A0}}{1 + \varepsilon_A C_A/C_{A0}}}$$

Η συσχέτιση A συν εφάρμοζε πάντα τις αντιδράσεις που πρέπει να ελεγχθούν σωστά ε_A .

όχι για αντίδραση 1^η τάξης A $\Rightarrow$ προκύπτει

συν αερίων φάση

$$-r_A = k C_A = k C_{A0} \frac{(1 - x_A)}{1 + \varepsilon_A x_A}$$

$$\text{όπου, } \varepsilon_A = \frac{V_{x_A=1} - V_{x_A=0}}{V_{x_A=0}} = \frac{4-1}{1} = 3$$

ABA 11/1/21

Ασκήσι 3,6

2A → R.

$$\varepsilon_A = \frac{V_{XA} - 1}{V_{XA}} = \frac{1 - 2}{2} = -\frac{1}{2} = -0,5$$

$V_{XA} = 1$

$$X_A = \frac{1 - C_A/C_{A0}}{1 + \varepsilon_A \frac{C_A}{C_{A0}}} = \frac{1 - C_A/C_{A0}}{1 - 0,5 C_A/C_{A0}} \quad (1)$$

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon_A X_A} \Rightarrow C_A = C_{A0} \frac{1 - X_A}{1 - 0,5 X_A} \quad (1)$$

2X.εj. δια PFR : $z = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A}$

οπου $-r_A = 0,05 C_A^2$

$$-r_A = 0,05 \frac{C_{A0}^2 (1 - X_A)^2}{(1 - 0,5 X_A)^2}$$

$$\Rightarrow z = \frac{20}{C_{A0}} \int_0^{X_A} \frac{(1 - 0,5 X_A)^2}{(1 - X_A)^2} dX_A$$

$$\Rightarrow z = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{0,05 C_A^2 (1 - X_A)^2}{(1 - 0,5 X_A)^2} dX_A$$

δεδομε $u = 1 - X_A \Rightarrow du = -dX_A$

$$z = \frac{20}{C_{A0}} \int_0^{X_A} \frac{(1 - \frac{1}{2} X_A)^2}{(1 - X_A)^2} dX_A \Rightarrow z = \frac{20}{C_A} \int_{C_{A0}}^{\frac{2-X_A}{2}} \frac{\left(\frac{2-X_A}{2}\right)^2}{(1-X_A)^2} dX_A \Rightarrow$$

$$\Rightarrow z = \frac{20}{C_{A0}} \cdot \frac{1}{4} \int_0^{X_A} \frac{(2-X_A)^2}{(1-X_A)^2} dX_A \quad (3)$$

δεδομε οπου $u = 1 - X_A, du = -dX_A$

$$1 + u = 1 + 1 - X_A$$

$$1 + u = 2 - X_A$$

Αρα οριακές τιμές : όταν $X_A = 0 \rightarrow 1$

$$X_A = X_A \quad 1 - u$$

Υπολογισμός Ολοκληρώματος: $\int_0^{x_A} \frac{(2-x_A)^2}{(1-x_A)^2} dx_A =$

$$= \int_1^{1-u} \frac{(1+u)^2}{u^2} du = - \int_1^{1-u} \frac{1+2u+u^2}{u^2} du = - \left[\int_1^{1-u} \frac{1}{u^2} du + \int_1^{1-u} \frac{2}{u} du + \int_1^{1-u} du \right]$$

$$= \left[\left[\frac{u^{-2+1}}{-2+1} \right]_1^{1-u} + [2 \ln u]_1^{1-u} + [u]_1^{1-u} \right] = - \left[-\frac{1}{u} + \frac{1}{1} + 2 \ln(1-u) \right]$$

$$- 2 \ln 1 + 1 - 1 = - \left[-\frac{1}{1-u} + 2 \ln(1-u) + 1 - u \right]$$

Αντικαθιστάμε όπου $u = 1 - x_A$

$$= \left[\frac{1}{1-1+x_A} + 2 \ln(1-1+x_A) + 1-1+x_A \right] = \frac{1}{x_A} - 2 \ln x_A - x_A$$

③ $\Rightarrow \tau = \frac{20}{C_{A0}} \left[\frac{1}{4x_A} - \frac{\ln x_A}{2} - \frac{x_A}{4} \right]$ ④ Άρα να βρούμε το x_A .

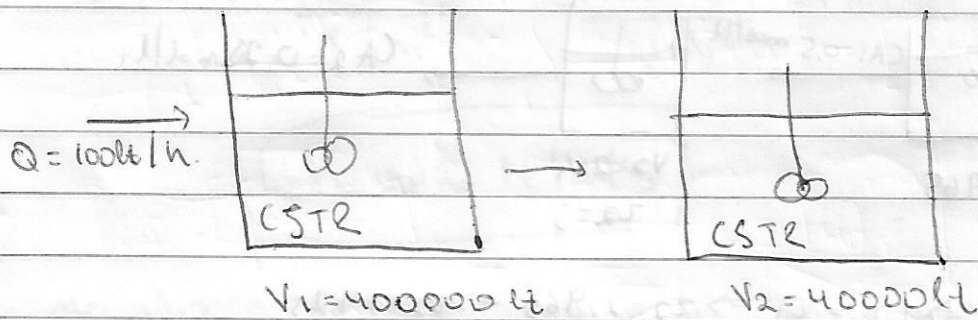
① $\Rightarrow x_A = \frac{1-C_{A1}/C_{A0}}{1-0,5 \frac{C_{A1}}{C_{A0}}} \Rightarrow x_A = \frac{1-0,5 \frac{\text{mol}}{\text{lt}} / 1 \text{ mol/lt}}{1-0,5 \frac{0,5 \text{ mol/lt}}{1 \text{ mol/lt}}} \Rightarrow$

$x_A = 0,67$

④ $\Rightarrow \tau = \frac{20}{1 \text{ mol/lt}} \left[\frac{1}{4 \cdot 0,67} - \frac{1}{2} \ln 0,67 - \frac{0,67}{4} \right] \Rightarrow \tau = 8,112 \text{ min.}$

$\tau = V/a \Rightarrow Q = V/\tau \Rightarrow Q = \frac{2 \text{ lt}}{8,112 \text{ min}} \Rightarrow Q = 0,2465 \text{ lt/min}$

Παράδειγμα 4,1



$$t_{1/2} = 20 \text{ h.}$$

Κινητική 1^{ης} τάξης

Για CSTR σε σειρά, 1000 ογκοί και κινητική 1^{ης} τάξης ισχύει

$$X_{A,N} = 1 - \frac{1}{(1+k\tau)^N} \Rightarrow N=2$$

$$X_{A,2} = 1 - \frac{1}{(1+k\tau)^2} \quad (1)$$

$$\text{Όπου } \tau = V/Q = \frac{40000 \text{ L}}{100 \text{ L/h}} \Rightarrow \tau = 400 \text{ h.}$$

$$\text{Για } \tau/2 = 20 \text{ h.}$$

Κινητική 1^{ης} τάξης

$$\left(\begin{array}{l} X_{A2} = \frac{CA_1 - CA_2}{CA_1} \\ X_{A2} = \frac{CA_0 - CA_2}{CA_0} \end{array} \right)$$

Για αντίδραση 1^{ης} τάξης

$$\frac{A_{1/2}}{K} = \frac{\ln 2}{k} \Rightarrow k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \Rightarrow k = \frac{\ln 2}{20 \text{ h}} \Rightarrow k = 0,035 \text{ h}^{-1}$$

$$(1) \Rightarrow X_{A,2} = 1 - \frac{1}{(1+0,035 \text{ h}^{-1} \cdot 400 \text{ h})^2} \Rightarrow X_{A,2} = 0,9956 \text{ (99,56\%)}$$

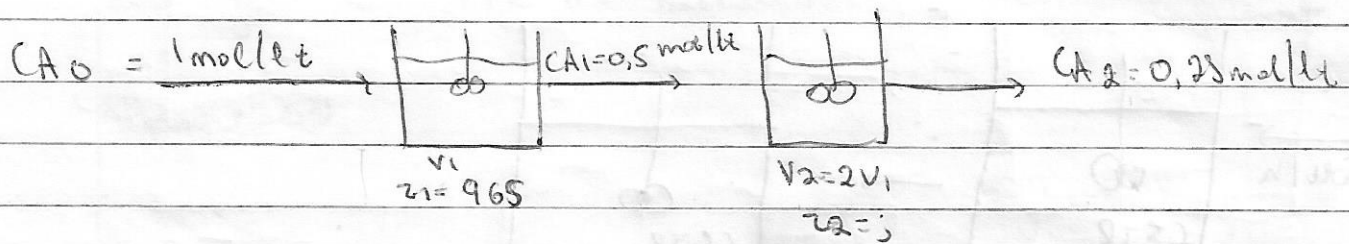
Η συνολική μεταβολή των ογκοί της συστοχίας ή αντίδρασης:

$$X_{A,i} = \frac{CA_0 - CA_i}{CA_0}$$

Η μεταβολή φερονιμέρα στα 1^{ης} αντίδρασης

$$X_{A,i} = \frac{CA_{i-1} - CA_i}{CA_{i-1}}$$

Παρατήρηση 4.2.



$$\tau_2 = \frac{V_2}{Q} \Rightarrow \tau_2 = \frac{2V_1}{Q} \Rightarrow \tau_2 = 2\tau_1 \Rightarrow \tau_2 = 2 \cdot 965 \Rightarrow \tau_2 = 1925$$

Ο πυθκος: $-r_A = k \cdot CA^n$

1^{ος} CSTR: $\tau_1 = \frac{CA_0 - CA_1}{-r_{A1}} \quad (1)$

Οπου $CA_1 = \frac{CA_0 - CA_1}{k \cdot CA_1^n} \quad (2)$

$\tau_1 = \frac{CA_0 - CA_1}{k \cdot CA_1^n} \quad (3)$

2^{ος} CSTR: $\tau_2 = \frac{CA_1 - CA_2}{-r_{A2}} \quad (4)$

2x2) $\tau_2 = \frac{CA_1 - CA_2}{k \cdot CA_2^n} \quad (5)$

$\tau_1 = \frac{CA_0 - CA_1}{k \cdot CA_1^n} \quad (6)$

$(3) \div (6) \Rightarrow \frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{CA_0 - CA_1}{CA_1 - CA_2} \cdot \frac{CA_2^n}{CA_1^n} \Rightarrow \frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{CA_0 - CA_1}{CA_1 - CA_2} \left(\frac{CA_2}{CA_1} \right)^n \Rightarrow$

$\ln \frac{\tau_1}{\tau_2} = \ln \frac{CA_0 - CA_1}{CA_1 - CA_2} + n \ln \frac{CA_2}{CA_1} \Rightarrow$

$n = \frac{\ln \tau_1 / \tau_2 - \ln \frac{CA_0 - CA_1}{CA_1 - CA_2}}{\ln \frac{CA_2}{CA_1}} \Rightarrow n = \frac{\ln \frac{965}{1925} - \ln \frac{(1 - 0.5) \text{ mol/l}}{(0.5 - 0.25) \text{ mol/l}}}{\ln \frac{0.25 \text{ mol/l}}{0.5 \text{ mol/l}}}$

$n = 2$

που $-r_A = K \cdot C_A^2$

$$\textcircled{1} \Rightarrow C_1 = \frac{C_{A0} - C_{A1}}{K \cdot C_{A1}^2} \Rightarrow K = \frac{C_{A0} - C_{A1}}{C_{A1}^2} \Rightarrow K = \frac{C_{A0} - C_{A1}}{C_{A1}^2} \Rightarrow K = \frac{(1 - 0,5) \text{ mol/l}}{0,5^2 \text{ mol}^2/\text{l}^2}$$

$$K = 0,021 \text{ lt/mol} \cdot \text{s}$$

στο ίδιο αλκοτέμπερ χρησιμοποιώντας την $\textcircled{6}$

Αρα: $-r_A = 0,021 C_A^2$

Σύγκριση CSTR και PFR για αντίδραση τάξης n:

$$-r_A = K \cdot C_A^n = K C_{A0}^n (1 - X_A)^n$$

Σχ. 8γ για CSTR: $V_{CSTR} = \frac{C_{A0} Q \cdot X_A}{-r_A} \Rightarrow$

$$V_{CSTR} = \frac{C_{A0} \cdot Q \cdot X_A}{K C_{A0}^n (1 - X_A)^n} \quad \textcircled{1}$$

Σχ. 8γ για PFR: $V_{PFR} = Q C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} \Rightarrow$

$$V_{PFR} = Q C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{K C_{A0}^n (1 - X_A)^n} \Rightarrow V_{PFR} = \frac{Q C_{A0}}{K C_{A0}^n} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1 - X_A)^n}$$

$$\left(\int (ax+b)^n dx = \frac{1}{a} \frac{(ax+b)^{n+1}}{n+1} \right)$$

όπου $a = -1, n = -n, b = 1$

$$\Rightarrow V_{PFR} = \frac{Q C_{A0}}{K C_{A0}^n} \left[\frac{(1 - X)^{1-n}}{1-n} - \frac{1}{1-n} \right] \Rightarrow$$

$$V_{PFR} = \frac{Q C_{A0}}{K C_{A0}^n} \frac{[(1 - X_A)^{1-n} - 1]}{1-n}$$

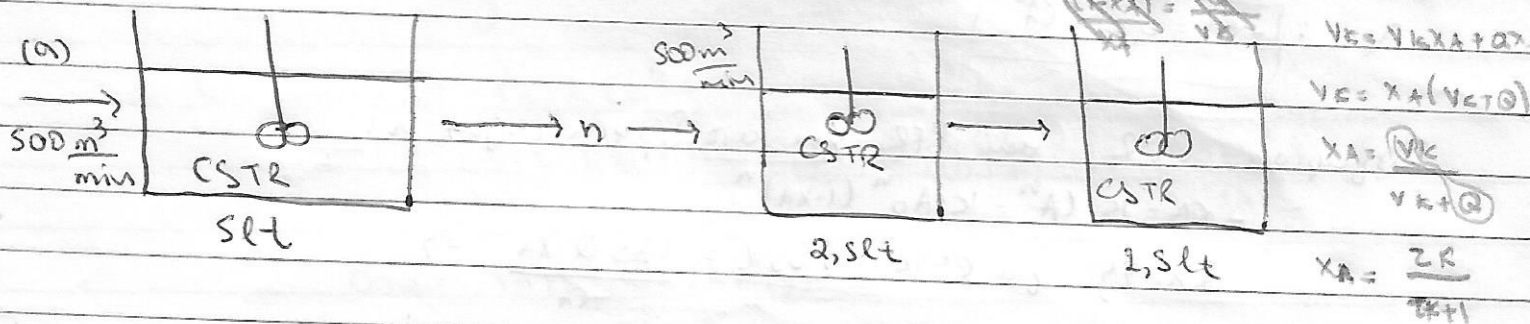
$$\textcircled{1} \% \textcircled{2} \Rightarrow \frac{V_{CSTR}}{V_{PFR}} = \frac{\frac{X_A}{(1 - X_A)^n}}{\frac{[(1 - X_A)^{1-n} - 1]}{1-n}}$$

Φειανόμεν $\frac{V_{CSTR}}{V_R K}$ vs X_A

για $X_A = 0, 1$ * Οσο αυξάνεται η τάξη της αντίδρασης
 κ' για $n = 1, 2, 3$ ο ποσο $\frac{V_{CSTR}}{V_R K}$ μεγαλώνει.

$$V = \frac{Q X_A}{K(1-X_A)}$$

Παράδειγμα 4.3



→ $r_A = 0,158 \text{ CA}$ η τάξη της αντίδρασης είναι 1.

2^η εφ. για CSTR της αντίδρασης

1^η τάξη: $V = \frac{Q X_A}{K(1-X_A)} \Rightarrow X_A = \frac{V K}{V K + Q} \Rightarrow V_A = \frac{V}{Q \cdot K} \Rightarrow X_A = \frac{2 \cdot K}{2 \cdot K + 1}$ ①

Για έναν CSTR ογκού 5lt: $2 = V/K \Rightarrow 2 = 5 \text{ lt} \cdot 1000 \text{ cm}^3/\text{lt} \Rightarrow 500 \text{ cm}^3/\text{min}$

$2 = 10 \text{ min}$ ① $\Rightarrow X_A = 10 \text{ min} \cdot 0,158 \text{ min}^{-1} \Rightarrow X_A = 0,612 (61,2\%)$

→ $h = 0,158 \text{ min}^{-1}$ → ένδειξη η αντίδραση είναι 1^η τάξη.

→ Από τον εγινωστό ποθόμα

Για 2 CSTR σε σειρά ογκού 2,5 lt ο καθένας και με $Q = 500 \text{ cm}^3/\text{min}$

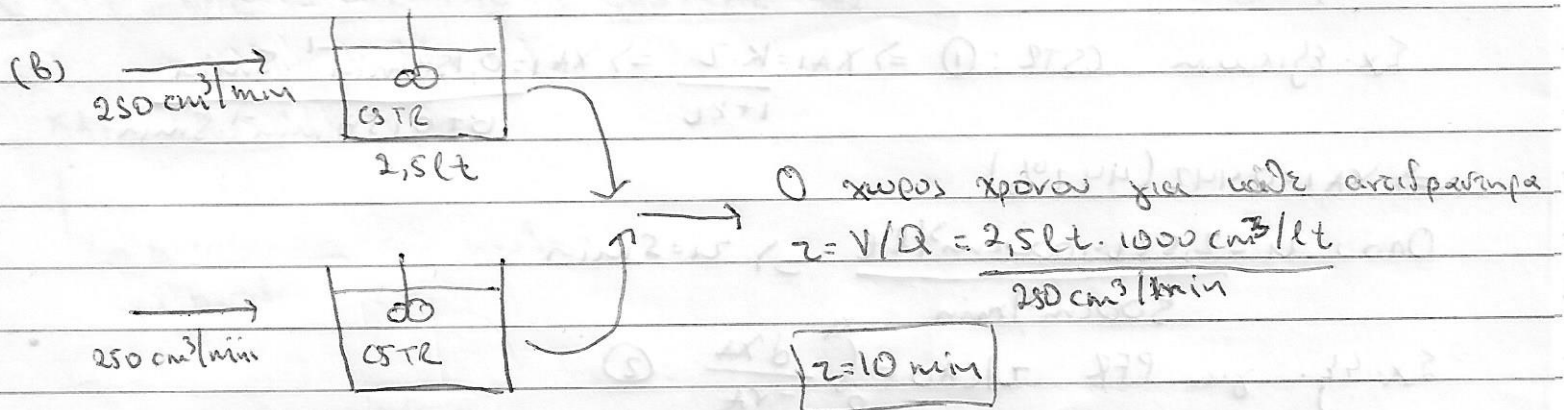
$2 = 2 \cdot 2 = V/Q = 2,5 \text{ lt} \cdot 1000 \text{ cm}^3/\text{lt} = 5 \text{ min}$

Η μετατροπή των εφόδ συστοχίας 2 αντίδρατήρων ίσων ογκών και συντελεστή 1^η τάξης

$X_A = 1 - \frac{1}{(1 + K \tau)^N} \Rightarrow X_A = 1 - \frac{1}{(1 + K \tau)^2} \Rightarrow$

$$\Rightarrow X_A = 1 - \frac{1}{(1 + 0,158 \text{ min}^{-1} \cdot 5 \text{ min})^2} \Rightarrow X_A = 0,688 \text{ (68,8\%)}$$

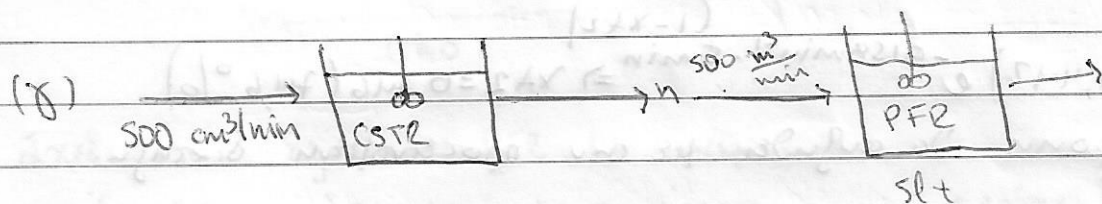
Αρα η μεταβολή είναι μεγαλύτερη αν χρησιμοποιήσουμε 2 CSTR σε σειρά



Η μεταβολή στην εξόδο του κάθε αντάραξης $X_A = \frac{z \cdot K}{1 + z \cdot K} \Rightarrow$

$$X_A = \frac{10 \text{ min} \cdot 0,158 \cdot \text{min}^{-1}}{1 + 10 \text{ min} \cdot 0,158 \cdot \text{min}^{-1}} \Rightarrow X_A = 0,612 \text{ (61,2\%)}$$

Ενδεώς, η μεταβολή θα είναι ίδια αν ως πριν ένα CSTR με $V=5 \text{ lt}$ και $Q=500 \text{ cm}^3/\text{min}$

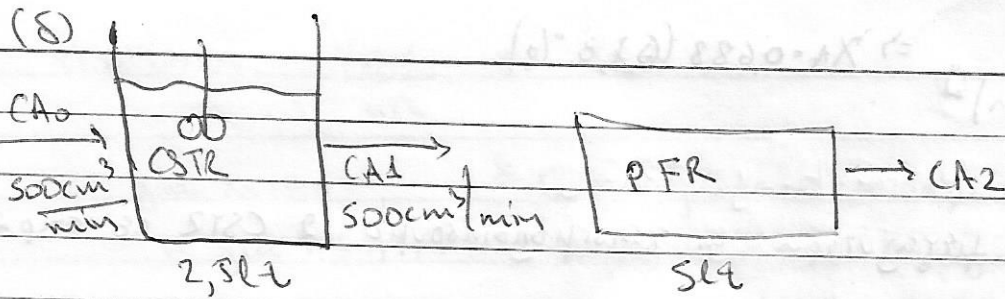


Σχ. εγ για PFR $-\frac{V \cdot K}{Q} = \ln(1 - X_A) \Rightarrow -z \cdot K = \ln(1 - X_A) \Rightarrow$

και αντικαθιστώντας τις τιμές

$$+ 1 - X_A = e^{-K \cdot z} \Rightarrow X_A = 1 - e^{-K \cdot z} \Rightarrow X_A = 1 - e^{-0,158 \text{ min}^{-1} \cdot 5 \text{ lt} \cdot 1000 \text{ cm}^3/\text{lt} / 500 \text{ cm}^3/\text{min}}$$

$$\Rightarrow X_A = 0,794 \text{ (79,4\%)}$$



Σx. Εξίσωση CSTR : ① $\Rightarrow X_{A1} = \frac{k \cdot \tau}{1 + k \cdot \tau} \Rightarrow X_{A1} = \frac{0,158 \text{ min}^{-1} \cdot 5 \text{ min}}{1 + 0,158 \text{ min}^{-1} \cdot 5 \text{ min}}$

$\Rightarrow X_{A1} = 0,442 (44,2\%)$

Όπου $\tau = \frac{2,5 \text{ Lt} \cdot 1000 \text{ cm}^3/\text{Lt}}{500 \text{ cm}^3/\text{min}} \Rightarrow \tau = 5 \text{ min}$

Σx. Εξ. για PFR $\tau / CA_0 = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A}$ ②

Εάν η αρχική συγκέντρωση είναι CA_1 και η μεταβολή στο PFR δίνεται από την εξίσωση X_{A1} .

② $\Rightarrow \tau = \int_{X_{A1}}^{X_{A2}} \frac{dX_A}{-r_A} \Rightarrow \frac{\tau}{CA_1} = \int_{X_{A1}}^{X_{A2}} \frac{dX_A}{k CA_1 (1 - X_A)} \Rightarrow \tau \cdot k = \int_{X_{A1}}^{X_{A2}} \frac{dX_A}{1 - X_A} \Rightarrow$

~~$\tau \cdot k = \int_{X_{A1}}^{X_{A2}} \frac{dX_A}{k CA_1 (1 - X_A)}$~~ $\Rightarrow \tau \cdot k = -\ln(1 - X_{A1}) - (-\ln(1 - X_{A2})) \Rightarrow$
 $\tau k = \ln(1 - X_{A1}) \Rightarrow X_{A2} = 1 - (1 - X_{A1}) e^{-k \cdot \tau}$

$X_{A2} = 1 - (1 - 0,442) e^{-0,158 \text{ min}^{-1} \cdot 5 \text{ min}} \Rightarrow X_{A2} = 0,746 (74,6\%)$

Άρα η μεταβολή θα αυξηθεί με αν προστεθούν διατάξεις.

Τύπος Αντιδραστήρα	$X_A (\%)$
- Άνος CSTR 5 Lt	61,2
- 2 CSTR (2,5 Lt ο καθένας)	68,8
- 2 CSTR παράλληλα (2,5 Lt. ο καθένας)	61,2
- 1 PFR 5 Lt	79,4
- 1 CSTR ακολουθούμενος από ένα PFR (2,5 Lt ο καθένας)	74,6

13 Δ 8/11/21

2000 αναλύω
 $Q = \frac{Q_L}{Q_E} \rightarrow$ η ομοθετική παροχή του πετρελίου που αποθηκεύεται
 η μεταφορά του πετρελίου που
 ή αποθηκεύεται

$$X_{A2} = X_{Ae} = \frac{FA_2 - FA_e}{FA_0} = \frac{CA_0 - CA_e}{CA_0} \quad (1)$$

$$X_{A1} = \frac{CA_0 - CA_1}{CA_0} \quad (2)$$

η μεταβολή στην εισροή του ανθρακίστηρα.

Ισορροπία για τον ανθρακίστηρα μέσα στην αντίληψη των 2 πετρελίων:

$$Q_1 \cdot CA_1 = Q_0 \cdot CA_0 + Q_E \cdot CA_E \quad \begin{matrix} Q_1 = Q_0 + Q_E \\ CA_2 = CA_E \end{matrix} \Rightarrow (Q_0 + Q_E) CA_1 = Q_0 CA_0 + Q_E CA_E$$

$$\begin{aligned} Q_E = rQ_0 &\Rightarrow (Q_0 + rQ_0) CA_1 = Q_0 CA_0 + rQ_0 CA_E \quad Q_E = Q_0 \\ (Q_0 + rQ_0) CA_1 &= Q_0 CA_0 + rQ_0 CA_E \Rightarrow (1+r) CA_1 = CA_0 + r CA_E \Rightarrow \\ CA_1 &= \frac{CA_0 + r CA_E}{1+r} \quad (3) \end{aligned}$$

$$(2) \Rightarrow X_{A1} = \frac{CA_0 - \frac{CA_0 + r CA_E}{1+r}}{CA_0} \Rightarrow X_{A1} = \frac{r}{1+r} X_{Ae} \quad (4)$$

Σχεδιαστική Εξίσωση PFR με ανακυκλώνση

Έχουμε ανθρακίστηρα με ομοθετική παροχή εισροών: $Q_1 = Q_0 + Q_E \Rightarrow Q_E = rQ_0$

$$Q_1 = Q_0 + rQ_0 \Rightarrow Q_1 = Q_0(1+r)$$

$$CA_1 Q_1 = Q_0(1+r) CA_1 \xrightarrow{CA_1 = CA_0(1-X_{A1})} CA_1 Q_1 = Q_0(1+r) CA_0(1-X_{A1})$$

$$FA_1 = FA_0(1+r)(1-X_{A1}) \Rightarrow dFA_1 = -FA_0(1+r)dX_{A1} \quad (5)$$

Σχ. Ε}. PFR σε διαφορική μορφή: $dFA = rAdV \xrightarrow{(5)} -FA_0(1+r)dX_{A1} = rAdV$

$$\int_0^{X_{Ae}} dV = \int_{X_{A1}}^{X_{Ae}} \frac{FA_0(1+r)}{-FA} dX_{A1} \Rightarrow V = (1+r) Q_0 CA_0 \int_{X_{A1}}^{X_{Ae}} \frac{dX_{A1}}{-rFA}$$

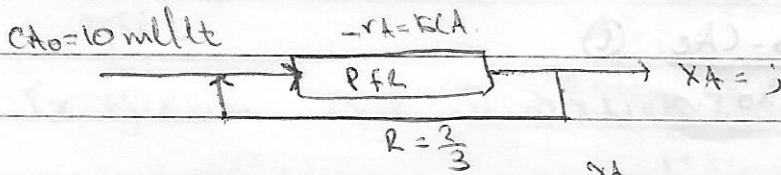
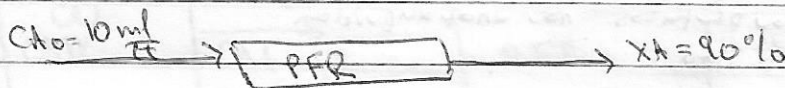
Σχ. Ε}. για PFR

με ανακυκλώνση.

$$\text{όπου } X_{A1} = \frac{r}{1+r} X_{Ae}$$

Παράδειγμα 4.4

$$-r_A = kC_A$$



2^{ος} ε₇ για PFR. $V = Q C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} \Rightarrow \tau = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{kC_A} \Rightarrow$
 χωρίς ανακύκλωση

$$\Rightarrow \tau = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{kC_{A0}(1-X_A)} \Rightarrow \tau k = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1-X_A)} \Rightarrow \tau k = -\ln(1-X_A)$$

$$\Rightarrow \tau k = -\ln(1-0,9)$$

$$\Rightarrow \boxed{\tau k = 2,303} \rightarrow \text{το ίδιο μας δίνει τους 2 ανακυκλώνει}$$

2^{ος} ε₇ για PFR

με ανακύκλωση.

$$V = Q C_{A0} (1+R) \int_{X_{A1}}^{X_{Ae}} \frac{dX_A}{-r_A} \Rightarrow V = Q C_{A0} (1+R) \int_{X_{A1}}^{X_{Ae}} \frac{dX_A}{k C_{A0} (1-X_A)} \Rightarrow$$

$$\text{όπου } X_{A1} = \frac{R}{1+R} \cdot X_{Ae}$$

$$r = k C_A = k C_{A0} (1-X_A)$$

$$\Rightarrow \tau k = (1+R) \int_{X_{A1}}^{X_{Ae}} \frac{dX_A}{(1-X_A)}$$

$$\Rightarrow \tau k = (1+R) \left[-\ln(1-X_{Ae}) - \left(-\ln\left(1 - \frac{X_{Ae} R}{1+R}\right) \right) \right]$$

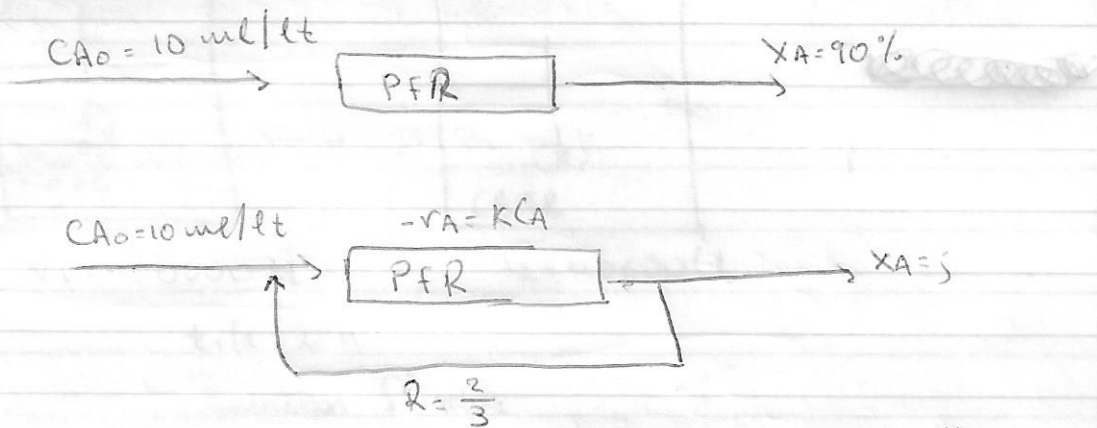
$$\Rightarrow \tau k = (1+R) \ln \frac{1-X_{Ae} R}{1-X_{Ae}} \Rightarrow \frac{1-X_{Ae} R}{1-X_{Ae}} = e^{\frac{\tau k}{1+R}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{1-X_{Ae} \frac{2}{3}}{1-X_{A0}} = e^{\frac{2,303}{1+2/3}} \Rightarrow \frac{1-2X_{Ae}}{1-X_{A0}} = 3,98 \Rightarrow X_{Ae} = 0,83 \text{ (83\%)}$$

Η ανακύκλωση δεν βοηθάει από το CA θα είναι μεγαλύτερη από εφόσον
 το PFR με ανακύκλωση.

Παράδειγμα 4.4

$$-r_A = kC_A$$



2x ε} για PFR: $V = QCA_0 \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} \Rightarrow \tau = CA_0 \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{kC_A} \Rightarrow$
 χωρίς ανακύκλωση

$$\Rightarrow \tau = CA_0 \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{kCA_0(1-X_A)} \Rightarrow \tau k = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1-X_A)} \Rightarrow \tau k = -\ln(1-X_A)$$

$$\Rightarrow \tau k = -\ln(1-0,9)$$

$$\boxed{\tau k = 2,303} \Rightarrow \text{είναι το ίδιο και για τους δύο αναδραστήρες.}$$

2x ε} για PFR

με ανακύκλωση

$$V = QCA_0(1+R) \int_{X_{A1}}^{X_{Ae}} \frac{dX_A}{-r_A} \Rightarrow \Rightarrow V = QCA_0(1+R) \int_{X_{A1}}^{X_{Ae}} \frac{dX_A}{kCA_0(1-X_A)}$$

$$\text{όπου } X_{A1} = \frac{R}{1+R} \cdot X_{Ae}$$

$$r = kC_A = kCA_0(1-X_A)$$

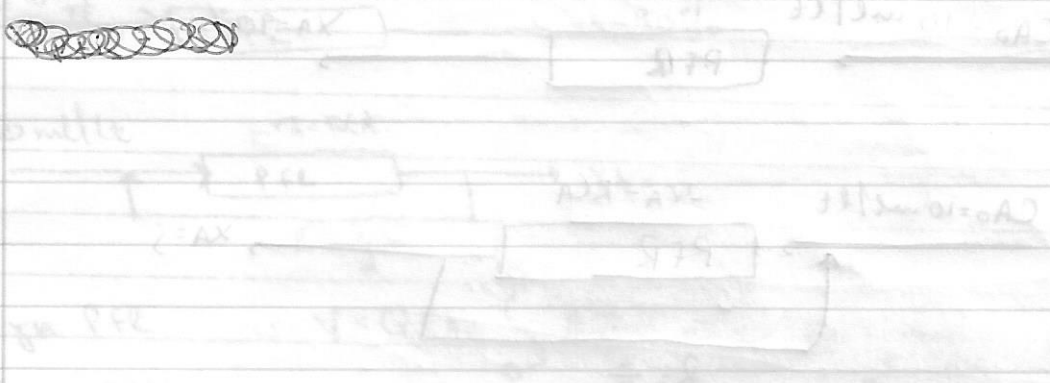
$$\Rightarrow \tau k = (1+R) \int_{X_{A1}}^{X_{Ae}} \frac{dX_A}{(1-X_A)} \Rightarrow \frac{X_{Ae}R}{1+R}$$

$$\Rightarrow \tau k = (1+R) \left[-\ln(1-X_{Ae}) - \left(-\ln\left(1 - \frac{X_{Ae}R}{1+R}\right) \right) \right]$$

$$\Rightarrow \tau k = (1+R) \ln \frac{1-X_{Ae}R}{1-X_{Ae}} \Rightarrow \frac{1-X_{Ae}R}{1-X_{Ae}} = \frac{\tau k}{e^{1+R}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{1-X_{Ae} \frac{2}{3}}{1-X_{Ae}} = e^{\frac{2,303}{1+2/3}} \Rightarrow \frac{5-2X_{Ae}}{5(1-X_{Ae})} = 3,98 \Rightarrow X_{Ae} = 0,83 \quad (83\%)$$

Η ανακρίσιμη δεν βρίσκεται από το CA θα είναι μεγαλύτερο
 του εφέ του PFR με ανακρίσιμη



$$Q(C_A0 - C_A) = V(-r_A) \quad \text{for } C_A0 = 1 \text{ and } C_A = 0.5$$

$$Q(1 - 0.5) = V(-r_A) \Rightarrow 0.5Q = V(-r_A)$$

$$0.5Q = V \left(\frac{C_A}{1 + K C_A} \right) \Rightarrow 0.5Q = V \left(\frac{0.5}{1 + 2 \cdot 0.5} \right)$$

$$0.5Q = V \left(\frac{0.5}{2} \right) \Rightarrow 0.5Q = 0.25V \Rightarrow V = 2Q$$

$$Q(C_A0 - C_A) = V(-r_A) \quad \text{for } C_A0 = 1 \text{ and } C_A = 0.5$$

$$Q(1 - 0.5) = V(-r_A) \Rightarrow 0.5Q = V(-r_A)$$

$$0.5Q = V \left(\frac{C_A}{1 + K C_A} \right) \Rightarrow 0.5Q = V \left(\frac{0.5}{1 + 2 \cdot 0.5} \right)$$

$$0.5Q = V \left(\frac{0.5}{2} \right) \Rightarrow 0.5Q = 0.25V \Rightarrow V = 2Q$$

$$Q(C_A0 - C_A) = V(-r_A) \quad \text{for } C_A0 = 1 \text{ and } C_A = 0.5$$

$$Q(1 - 0.5) = V(-r_A) \Rightarrow 0.5Q = V(-r_A)$$

$$0.5Q = V \left(\frac{C_A}{1 + K C_A} \right) \Rightarrow 0.5Q = V \left(\frac{0.5}{1 + 2 \cdot 0.5} \right)$$

$$0.5Q = V \left(\frac{0.5}{2} \right) \Rightarrow 0.5Q = 0.25V \Rightarrow V = 2Q$$

ΤΧΒΔ 9/11/21

Παράδειγμα 5,3

Εφόσον η αντίδραση πραγματοποιείται με περίσσεια νερού (H_2O) μπορούμε να θεωρήσουμε ότι η αντίδραση είναι κινδυνίου τάξης ως προς το H_2O . Θα υποθέσουμε επίσης ως προς τον οξικό ανυδρίτη (δηλ. ως προς τη συγκέντρωση αντίδρασης).

Έστω ότι η αντίδραση είναι 1^{ης} τάξης:

Δλ.εξ. για CSTR 1^{ης} τάξης:

$$\tau = \frac{C_{A0} \cdot X_A}{-r_A} \Rightarrow \tau = \frac{C_{A0} \cdot X_A}{k \cdot C_A} \Rightarrow \tau = \frac{C_{A0} \cdot X_A}{k \cdot C_{A0}(1-X_A)} \Rightarrow k = \frac{X_A}{\tau(1-X_A)} \quad (1)$$

$$\text{όπου } \tau = \frac{V}{Q}$$

Αν η αντίδραση είναι 1^{ης} τάξης θα πρέπει η τιμή του k για κάθε σετ μετρήσεων σε μία σταθερή θερμοκρασία να παραμένει σταθερή.

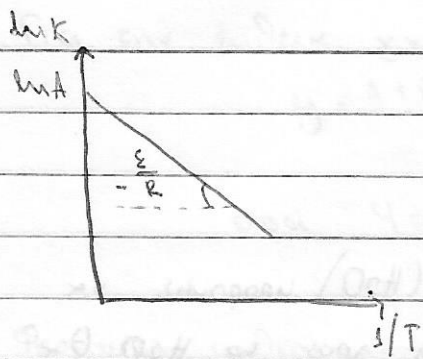
Υπολογίζουμε το k από την (1) για κάθε παρατηρούμενη μέτρηση.

$\tau = V/Q \text{ (min)}$	$T (^{\circ}C)$	$k \text{ (min}^{-1})$	$k_{\text{average}} \text{ (min}^{-1})$	$1/T \text{ (K}^{-1})$
4,76	15	0,073	0,073	$3,47 \cdot 10^{-3}$
3,09	25	0,160	0,156	$3,36 \cdot 10^{-3}$
4,56	25	0,151		
3,24	30	0,055	0,0546	$3,53 \cdot 10^{-3}$
3,67	30	0,054		
3,13	40	0,375	0,3732	$3,19 \cdot 10^{-3}$
3,33	40	0,3772		
20,34	40	0,3675		

Οι τιμές του k παραμένουν σταθερές για κάθε σετ μετρήσεων σε μία σταθερή $T \Rightarrow$ η κινητική που έχουμε υποθέσει είναι σωστή

$$-r_A = k \cdot C_A$$

$$\text{Από εξ. Arrhenius: } k = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \Rightarrow \ln k = \ln A - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T}$$
$$y = A + Bx$$



Παράσταση το διαγράμματος
ln k .vs. 1/T.

και από την νέα παράσταση υπολογίζουμε το
A και το E/R.

$$\Rightarrow y = 17,66 - 5825,75x.$$

$$\text{Από } \ln A = 17,66 \Rightarrow$$

$$A = e^{17,66} \Rightarrow A = 4,7 \cdot 10^7 \text{ min}^{-1}$$

$$-\frac{E}{R} = -5825,75$$

$$\Rightarrow E = 5825,75 K$$

$$\frac{1,984 \text{ cal}}{\text{mol} \cdot K}$$

$$\Rightarrow E = 11575,8 \text{ cal/mol.}$$

Από την εξίσωση ρυθμού: $-r_A = A \cdot e^{-E/RT} \quad C_A = 5 - r_A = 4,7 \cdot 10^7 \cdot e^{-\frac{11575,8}{2T}} \cdot C_A$

Ασκηση 5,5

$$\text{Σχ. 2.3: } CSTR = \frac{V}{Q \cdot C_{A0}} = \frac{X_A}{-r_A} \Rightarrow \frac{V}{Q \cdot C_{A0}} = \frac{X_A}{k \cdot C_A^n} \Rightarrow \frac{V}{Q \cdot C_{A0}} = \frac{X_A}{k \cdot C_{A0}^n (1-X_A)^n} \quad (1)$$



Αρχικά C_{A0} $2C_{A0}X_A$

A/Π $C_{A0}X_A$

Τέλος $C_{A0}(1-X_A)$ $2C_{A0}X_A$

Επομένως: $C_B = 2C_{A0}X_A \quad (2)$

Από (2) υπολογίζουμε την τιμή του
 X_A για κάθε μέτρηση:

$$X_A = \frac{C_B}{2C_{A0}}$$

X_A Εφαρμόζουμε την (1) για τις 3 μετρήσεις

1 $0,9$ $1^{\circ}: \frac{V}{Q_1 C_{A0}} = \frac{X_{A1}}{k_1 C_{A0}^n (1-X_{A1})^n} \quad (3)$

2 $0,75$

2^ο: $\frac{V}{Q_2 C_{A0}} = \frac{X_{A2}}{k_2 C_{A0}^n (1-X_{A2})^n} \quad (4)$

3^ο: $\frac{V}{Q_3 C_{A0}} = \frac{X_{A3}}{k_3 C_{A0}^n (1-X_{A3})^n} \quad (5)$

Δόνου $k_1 = k_2$

για $T_1 = T_2$

$$\textcircled{3} \text{ \& } \textcircled{4} \Rightarrow \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{X_{A1}(1-X_2)^n}{X_{A2}(1-X_{A1})^n} \Rightarrow \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{X_{A1}}{X_{A2}} \left(\frac{1-X_{A2}}{1-X_{A1}} \right)^n \Rightarrow$$

$$\frac{Q_2 \cdot X_{A2}}{Q_1 \cdot X_{A1}} = \left(\frac{1-X_{A2}}{1-X_{A1}} \right)^n \Rightarrow \ln \frac{Q_2 X_{A2}}{Q_1 X_{A1}} = n \ln \left(\frac{1-X_{A2}}{1-X_{A1}} \right)$$

$$\Rightarrow \frac{\ln 15,075}{2,09} = n \ln \left(\frac{1-0,75}{1-0,9} \right) \Rightarrow \boxed{n=2} \text{ Άρα η αντίδραση είναι 2^η τάξης}$$

Με αντικατάσταση στην $\textcircled{3}$ ή $\textcircled{4}$ υπολογίζουμε το k στους 13°C :

$$\textcircled{3} \Rightarrow \frac{v}{Q_1 \cdot X_{A1}} = \frac{X_{A1}}{k_1 \cdot C_{A0}^2 (1-X_{A1})^2} \Rightarrow k_1 = \frac{X_{A1} Q_1}{v C_{A0}^2 (1-X_{A1})^2} \Rightarrow$$

* Να το δώσουμε.

$$k_1 = \frac{0,9 \cdot 2 \frac{\text{cm}^3}{\text{s}} \cdot 10^{-3} \frac{\text{lt}}{\text{cm}^3}}{\text{slt.} \frac{1 \text{mol}}{\text{lt}} (1-0,9)^2} \Rightarrow k_1 = 0,036 \frac{\text{lt}}{\text{mol} \cdot \text{s}} = k_2$$

Με αντικατάσταση στην $\textcircled{5}$ υπολογίζουμε το k στους 84°C :

$$\textcircled{5} \Rightarrow \frac{v}{Q_3 \cdot X_{A3}} = \frac{X_{A3}}{k_3 \cdot C_{A0}^2 (1-X_{A3})^2} \Rightarrow k_3 = \frac{X_{A3} Q_3}{v C_{A0}^2 (1-X_{A3})^2}$$

$$\Rightarrow k_3 = \frac{1,5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{lt}}{\text{s}} \cdot 0,9}{\text{slt.} \frac{1 \text{mol}}{\text{lt}} (1-0,9)^2} \Rightarrow k_3 = 0,27 \frac{\text{lt}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$

για $T = 13^\circ\text{C}$

$$-r_A = 0,036 \text{CA}^2$$

για $T = 84^\circ\text{C}$

$$-r_A = 0,27 \text{CA}^2$$

Για να βρούμε μια γενική έκφραση του ρυθμού αντίδρασης T ως συν CA

θα χρησιμοποιήσουμε την εξ. Arrhenius.

$$k = A e^{-E/RT} \Rightarrow \ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (6)$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{για } T_1: \ln k_1 = \ln A - \frac{E}{RT_1} \\ \text{για } T_3: \ln k_3 = \ln A - \frac{E}{RT_3} \end{array} \right\} \Rightarrow \ln k_1 - \ln k_3 = -\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3} \right) \quad (7)$$

για $T_1 = (13+273)K = 286K \rightarrow k_1 = 0,036 \text{ lt/mol}\cdot\text{s}$

για $T_3 = (84+273)K = 357K \rightarrow k_3 = 0,27 \text{ lt/mol}\cdot\text{s}$

$$(7) \Rightarrow \ln 0,036 - \ln 0,27 = -\frac{E}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}} \left(\frac{1}{286K} - \frac{1}{357K} \right) \Rightarrow E = 24090,2 \text{ J/mol}$$

$$\Rightarrow E = 24,09 \text{ kJ/mol}$$

Από εξ. Arrhenius για $T = 286K$ ή $T = 357K$ υπολογίζουμε το A .

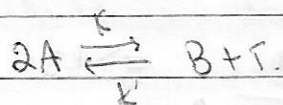
για $T = 286K: 0,036 \frac{\text{lt}}{\text{mol}\cdot\text{s}} = A \cdot e^{-\frac{24090,2 \text{ J/mol}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 286K}} \Rightarrow A = 904,2 \frac{\text{lt}}{\text{mol}\cdot\text{s}}$

Αρα: $-r_A = 904,2 e^{-\frac{24090,2}{RT}} \cdot CA^2$

Προσέχουμε: το A και E είναι ανεξάρτητα της T

Άσκηση 5,4

$CA_0 = 24,05 \text{ mol/lt.}$



$Q = 2831,7 \text{ lt/h.}$

$K = 0,4162 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}\cdot\text{h.}$

$K = \frac{K}{K'} = 16.$

$X_A = 0,711$

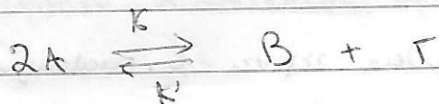
αρχικά	CA_0	-	-
Α/η.	$CA_0 X_A$	$\frac{CA_0 X_A}{2}$	$\frac{CA_0 X_A}{2}$
ισορροπία	$CA_0(1-X_A)$	$\frac{CA_0 X_A}{2}$	$\frac{CA_0 X_A}{2}$

Συν ισορροπίας: $CA = CA_0(1-X_A) \Rightarrow CA = 24,03 \frac{\text{mol}}{\text{lt}} (1-0,711) = 6,94 \text{ mol/lt.}$

$CB = CT = \frac{CA_0 X_A}{2} = \frac{24,03 \cdot \text{mol/lt} \cdot 0,711}{2} = 8,55 \text{ mol/lt.}$

Ex. 27. CSTR

$$V = \frac{Q \cdot C_{A0} \cdot X_A}{-r_A} \quad (1) \text{ για να βρούμε το } V \text{ αφού να υπολογίσουμε το } -r_A$$



Ο πυθκος της αμφοδρόμης αντίδρασης:

$$-r_A = k \cdot C_A^2 - k' \cdot C_B \cdot C_\Gamma \Rightarrow -r_A = k \left(C_A^2 - \frac{k'}{k} C_B \cdot C_\Gamma \right) \Rightarrow -r_A = k \left(C_A^2 - \frac{1}{K} C_B \cdot C_\Gamma \right)$$

$$\Rightarrow -r_A = 0,4162 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{h}} \cdot 10^3 \frac{\text{h}}{\text{m}^3} \left(6,94^2 \frac{\text{mol}^2}{\text{lt}^2} - \frac{8,55 \cdot 8,55}{16} \frac{\text{mol}^2}{\text{lt}^2} \right) \Rightarrow$$

$$-r_A = 18,14 \text{ mol/lt} \cdot \text{h}$$

$$(1) \Rightarrow V = \frac{2831,7 \text{ lt/h} \cdot 24,03 \text{ mol/lt} \cdot 0,711}{18,14 \text{ mol/lt} \cdot \text{h}} \Rightarrow \boxed{V = 2667,06 \text{ lt}}$$

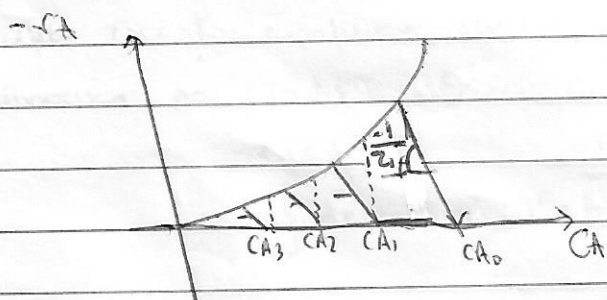
(β) Θέχουμε να βρούμε τον αριθμό των αντιδραστήρων που αναζητείται να ικανοποιούνται σε σειρά ώστε $X_A = 0,711$ ή $C_A = 6,94 \text{ mol/lt}$ στο εξόδο της συστοίχιας

$$-r_A = k \left(C_A^2 - \frac{C_B \cdot C_\Gamma}{K} \right) \quad (2)$$

$$\text{όπου } C_B = C_\Gamma = \frac{C_{A0} \cdot X_A}{2} = \frac{C_{A0} (C_{A0} - C_A)}{2} \Rightarrow C_B = C_\Gamma = \frac{C_{A0} - C_A}{2}$$

$$(2) \Rightarrow -r_A = k \left[C_A^2 - \frac{(C_{A0} - C_A)^2}{4K} \right] \Rightarrow -r_A = 0,4162 \cdot 10^{-3} \left[C_A^2 - \frac{(24,03 - C_A)^2}{64} \right] \quad (3)$$

Με βάση την (3) σχεδιάζουμε το διαγράμμα $-r_A$ vs C_A για διάφορες τιμές του C_A από 0 έως $6,94 \text{ mol/lt}$.



$$\text{Σχεδιάζουμε επίσης με χρήση } -\frac{1}{r_A} = \frac{1}{Q}$$

$$= -\frac{Q}{V} = -\frac{2831,7 \text{ lt/h}}{2667,06 \text{ lt}} = -10,61 \text{ h}^{-1}$$

Για την ευθεία γραμμή ισχύει και ένα σημείο $(A_0, 0)$

$$y = A + Bx \Rightarrow A = 254,93.$$

$B = -10,61$ Για $y = 0$

$$\text{αρα } y = 254,93 - 10,61 x$$

- Φέρνουμε τα δεδομένα στον άξονα x από το σημείο που η ευθεία τέφνει τον άξονα y και βρίσκουμε $CA_1 = 14,95 \frac{\text{mol}}{\text{lt}} > 6,94 \frac{\text{mol}}{\text{lt}}$ άρα χρειόμαστε περισσότερους από έναν αντιδραστήρες.
- Ελέγχουμε αν είναι δυνατόν να βρούμε $CA_2 = 10,43 \frac{\text{mol}}{\text{lt}} > 6,94 \frac{\text{mol}}{\text{lt}}$ άρα χρειόμαστε περισσότερους από 2 αντιδραστήρες.
- Ελέγχουμε αν είναι 2 φορές $CA_3 = 7,82 \frac{\text{mol}}{\text{lt}} > 6,94 \frac{\text{mol}}{\text{lt}}$ ή και $CA_4 = 6,5 \frac{\text{mol}}{\text{lt}} \rightarrow$ η απάντηση είναι $6,94 \frac{\text{mol}}{\text{lt}}$ άρα χρειόμαστε 4 αντιδραστήρες.

ΤΧΒΔ 16/11/21.

Κινητική πρόταση μαθηγμένων αντιδράσεων

$\bar{C}_m$ = η ολική συχνεύρωση των ενεργών κέντρων στην επιφάνεια του στερεού καταλύτη.

$\bar{C}_v$: η συχνεύρωση των κενών ενεργών κέντρων

$\bar{C}_A, \bar{C}_B, \bar{C}_r$: οι συχνεύρωσεις των ενεργών κέντρων που είναι καλυμμένες από τα Α, Β, Γ, ...

$$\bar{C}_m = \bar{C}_v + \bar{C}_A + \bar{C}_B + \bar{C}_r$$

Η ισοδότηση του Langmuir είναι ένα τρέπος έκφρασης ισορροπιών ρέουσας.

Ο αριθμός των μορίων του ρευστού (αέριο ή υγρό) τα οποία προσκοιτούν στην επιφάνεια ενός στερεού ανά μοναδιαίο εμβαδόν και ανά μοναδιαίο χρόνο είναι ανάλογος με τη συχνεύρωση του ρευστού και με το ποσοστό της επιφάνειας το οποίο είναι αυγυμένο. Ο ρυθμός της ρέουσας $A + X \xrightleftharpoons[k_d]{k_a} A \cdot X$.

$$r_a = k_a C_A (\bar{C}_m - \bar{C}_A) \quad (1)$$

όπου k_a : η κινητική σταθερά της ρέουσας

C_A : η συχνεύρωση του Α στη ρέουση φάση

$\bar{C}_m - \bar{C}_A$: η συχνεύρωση των αυγυμένων θέσεων

Ο ρυθμός της εμφάνισης είναι ανάλογος της συχνεύρωσης των καλυμμένων θέσεων με Α:

$$r_d = k_d \bar{C}_A \quad (2)$$

$$\text{Στην ισορροπία: } r_a = r_d \Rightarrow k_a C_A (\bar{C}_m - \bar{C}_A) = k_d \bar{C}_A \quad (3)$$

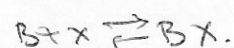
όπου $\frac{k_a}{k_d} = K_A$: η σταθερά ισορροπίας της ρέουσας

$$(3) \Rightarrow k_a C_A (\bar{C}_m - \bar{C}_A) = \bar{C}_A \Rightarrow K_A C_A \bar{C}_m = (1 + K_A C_A) \bar{C}_A$$

$$\Rightarrow \frac{\bar{C}_A}{\bar{C}_m} = \frac{K_A C_A}{1 + K_A C_A} \Rightarrow \theta_A = \frac{K_A C_A}{1 + K_A C_A}$$

όπου $\frac{\bar{C}_A}{\bar{C}_m} = \theta_A$ η καλυψη της επιφάνειας με Α, δηλ. το ποσοστό της επιφάνειας που είναι καλυμμένη Α.

Για δύο ουλίες που ρεφώνεται ταυτόχρονα στις ίδιες θέσεις της επιφάνειας

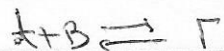


$$\theta_A = \frac{K_A C_A}{1 + K_A C_A + K_B C_B}$$

$$\theta_B = \frac{K_B C_B}{1 + K_A C_A + K_B C_B}$$

$$\theta_v = \frac{1}{1 + K_A C_A + K_B C_B} \quad \text{η μέγιστη τιμή της ταχύτητας} \quad \text{10/1/21} \quad \text{49/87}$$

Κινητική απόλυτα ανεξαρτήτων αντιδράσεων:



Μηχανισμός: $A + x \rightleftharpoons A \cdot x$ Πορεία A

$B + x \rightleftharpoons B \cdot x$ Πορεία B

$A \cdot x + B \xrightleftharpoons[k_s]{k_s} \Gamma \cdot x + x$ Εμφάνισαν αντίδραση βαθύ βίη

$\Gamma \cdot x \rightleftharpoons \Gamma + x$ Εξασθενή Γ.

Αυτομόνωση με μεθοδολογία Langmuir-Hinshelwood.

$$r = k_s \theta_A \theta_B - k'_s \theta_\Gamma \theta_v \quad (1)$$

$$\theta_A = \frac{K_A}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_\Gamma C_\Gamma} \quad (2)$$

$$\theta_B = \frac{K_B}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_\Gamma C_\Gamma} \quad (3)$$

$$\theta_\Gamma = \frac{K_\Gamma}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_\Gamma C_\Gamma} \quad (4)$$

$$\theta_v = \frac{1}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_\Gamma C_\Gamma} \quad (5)$$

$$\textcircled{1} \xrightarrow[\textcircled{4}, \textcircled{5}]{\textcircled{2}, \textcircled{3}} r = \frac{k_s K_A C_A K_B C_B - k'_s K_\Gamma C_\Gamma}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_\Gamma C_\Gamma)^2} \quad (6)$$

Εάν K είναι συνάρτηση ισορροπίας της ολικής αντίδρασης:

$$K = K_A \cdot K_B \cdot \frac{k_s}{k'_s} \cdot K_\Gamma, \text{εμπ.}$$

$$\theta_v = \frac{1}{K_\Gamma}$$

$$\Rightarrow K = \frac{K_A \cdot K_B \cdot k_s}{K_\Gamma} \quad (7)$$

$$\textcircled{6} \Rightarrow r = \frac{k_s (K_A C_A K_B C_B - \frac{k'_s}{k_s} K_\Gamma C_\Gamma)}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_\Gamma C_\Gamma)^2}$$

$$\frac{k'_s}{k_s} = \frac{1}{K_\Gamma} \Rightarrow$$

$$\textcircled{7} \Rightarrow \frac{K_\Gamma}{k_s} = \frac{K_A K_B}{K}$$

$$r = \frac{k_s K_A K_B (C_A C_B - \frac{1}{K} C_\Gamma)}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_\Gamma C_\Gamma)^2}$$

Για να εξεργάσουμε την ορθότητα της παραπάνω συντηκής έκφρασης θα πρέπει να συγκρίνουμε με πειραματικά αποτελέσματα.

Άσκηση 6.1

Μηχανικός (α) : $r = k_s \theta_A - k'_s \theta_B \quad P \quad (1)$

$$\theta_A = \frac{k_A P_A}{1 + k_A P_A + k_B P_B} \quad (2)$$

$$\theta_B = \frac{1}{1 + k_A P_A + k_B P_B} \quad (4)$$

$$\theta_B = \frac{k_B P_B}{1 + k_A P_A + k_B P_B} \quad (3)$$

$$(1) \Rightarrow r = k_s \frac{k_A P_A}{1 + k_A P_A + k_B P_B} - k'_s \frac{k_B P_B}{1 + k_A P_A + k_B P_B} \Rightarrow r = \frac{k_s k_A P_A - k'_s k_B P_B}{1 + k_A P_A + k_B P_B} \quad (5)$$

Έπειτα οι δεδομένοι είναι αρχικός πυθμον σύμφωνα με το θ δεν έχει μεγαλύτερες σε μεγάλο βαθμό σε B και Γ. Επομένως μπορούμε να θεωρήσουμε ότι $P_B = P_\Gamma = 0$

$$(5) \quad r = \frac{k_s k_A P_A}{1 + k_A P_A} \Rightarrow r = \frac{k_s k_A P}{1 + k_A P} \quad P = P_A + P_B + P_\Gamma \Rightarrow P = P_A$$

$$\Rightarrow \frac{1}{r} = \frac{1 + k_A P}{k_s k_A P} \Rightarrow \frac{1}{r} = \frac{1}{k_s k_A} + \frac{1}{k_s} P \quad (6)$$

$$y = A + Bx$$

α' τρόπος: Σχεδιάζουμε τη γραμμή $\frac{1}{r}$ v.s. P με βάση τα ^{παραπάνω} δεδομένα και φέρνουμε την ευθεία που προσαρμόζεται σε αυτές τα σημεία.

$$\text{Βρίσκουμε ότι: } Y = 4,84112 + 13,37383 X$$

$$\text{όπου: } 4,84112 = \frac{1}{k_s k_A} = \frac{1}{1075,275}$$

$$13,37383 = \frac{1}{k_s} = \frac{1}{0,075}$$

άρα η εξίσωση των οποίων κατασκευάζε κανονικά τα παραπάνω δεδομένα.

Μεταβλητές (B)

$$r = k_s \theta_A \theta_r - k_s' \theta_B \theta_r \quad (8)$$

$$\text{όπου } \theta_A = \frac{k_A P_A}{1 + k_A P_A + k_B P_B + k_r P_r} \quad (9)$$

$$\theta_r = \frac{1}{1 + k_A P_A + k_B P_B + k_r P_r} \quad (12)$$

$$\theta_B = \frac{k_B P_B}{1 + k_A P_A + k_B P_B + k_r P_r} \quad (10)$$

$$\theta_r = \frac{k_r P_r}{1 + k_A P_A + k_B P_B + k_r P_r} \quad (11)$$

$$(8) \Rightarrow r = \frac{k_s k_A P_A - k_s' k_B P_B k_r P_r}{(1 + k_A P_A + k_B P_B + k_r P_r)^2} \quad (13)$$

Εφόσον διαδεχόμαστε δεισμενικά αέρια πυλκώ: $P_B - P_r = 0$ και $P_A = P$.

$$(13) \Rightarrow r = \frac{k_s \cdot k_A P}{(1 + k_A P)^2} \Rightarrow \frac{1}{r} = \frac{(1 + k_A P)^2}{k_s k_A P} \Rightarrow$$

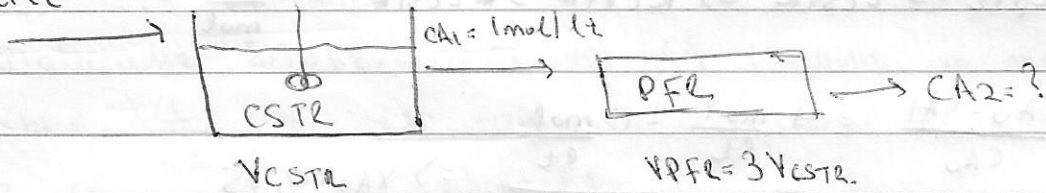
$$\frac{P}{r} = \frac{1 + 2k_A P + k_A^2 P^2}{k_s k_A} \Rightarrow \frac{P}{r} = \frac{1}{k_s k_A} + \frac{2}{k_s} P + \frac{k_A}{k_s} P^2 \quad (14)$$

υποβλήθηκε σε εξίσωση 2^{ου} βαθμού: $Y = A + BX + CX^2$

Η εξίσωση δεν ικανοποιεί τα περιφερειακά δεδομένα τα οποία δείχνουν σημαντική μεταβολή του P/r συναρτήσει του P .

Assumptions, 1

$$C_{A0} = 4 \text{ mol/l}$$



2X. εy για CSTR: $\tau_{CSTR} = \frac{C_{A0} \cdot x_{A1}}{k C_{A1}^2} \Rightarrow \tau_{CSTR} = \frac{C_{A0} - C_{A1}}{k \cdot C_{A1}^2}$

$$\Rightarrow \tau_{CSTR} = \frac{C_{A0} - C_{A1}}{k C_{A1}^2} \Rightarrow k \cdot \tau_{CSTR} = \frac{4 \text{ mol/l} - 1 \text{ mol/l}}{1^2 \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}}$$

$$\Rightarrow k \tau_{CSTR} = \frac{3 \text{ L}}{\text{mol}} \quad (1)$$

2X. εy PFR: $\tau_{PFR} = \frac{C_{A1}}{k C_{A1}^2} \int_{x_{A1}}^{x_{A2}} \frac{dx_A}{1-x_A} \Rightarrow \tau_{PFR} = \frac{C_{A1}}{k C_{A1}^2} \int_{x_{A1}}^{x_{A2}} \frac{dx_A}{1-x_A} \Rightarrow$

$$k \tau_{PFR} = \frac{C_{A1}}{k C_{A1}^2} \int_{x_{A1}}^{x_{A2}} \frac{dx_A}{(1-x_A)^2} \Rightarrow k \tau_{PFR} = \frac{1}{C_{A1}} \int_{x_{A1}}^{x_{A2}} \frac{dx_A}{(1-x_A)^2}$$

$$\int (ax+b)^v dx = \frac{(ax+b)^{v+1}}{v+1}$$

$$v = -2$$

$$a = -1$$

$$b = 1$$

$$\Rightarrow \int_{x_{A1}}^{x_{A2}} \frac{1}{(1-x_A)^2} = \frac{1}{1-x_{A2}} - \frac{1}{1-x_{A1}}$$

$$\Rightarrow k \tau_{PFR} = \frac{1}{C_{A1}} \left(\frac{1}{1-x_{A2}} - \frac{1}{1-x_{A1}} \right) \quad (2)$$

$$V_{PFR} = 3 V_{CSTR} \Rightarrow \frac{V_{PFR}}{Q} = 3 \frac{V_{CSTR}}{Q}$$

$$\Rightarrow \tau_{PFR} = 3 \tau_{CSTR} \Rightarrow k \tau_{PFR} = 3 k \tau_{CSTR} = 3 \cdot 3 \frac{\text{lt}}{\text{mol}} = 9 \frac{\text{lt}}{\text{mol}}$$

$$X_{A1} = \frac{C_{A0} - C_{A1}}{C_{A0}} = 4 \frac{\text{mol}}{\text{lt}} - 1 \frac{\text{mol}}{\text{lt}} \Rightarrow X_{A1} = 0,75$$

4 mol / lt

$$\textcircled{2} \Rightarrow 9 \frac{\text{lt}}{\text{mol}} = \frac{1}{1 \frac{\text{mol}}{\text{lt}}} \left(\frac{1}{1 - X_{A2}} - \frac{1}{1 - 0,75} \right) \Rightarrow$$

$$X_{A2} = 0,923 \quad (92,3\%)$$

$$k_{p2} \quad C_{A2} = (C_{A1} (1 - X_{A2})) = \frac{1 \text{ mol}}{\text{lt}} (1 - 0,923) \Rightarrow C_{A2} = 0,077 \frac{\text{mol}}{\text{lt}}$$

Άσκηση 5,2

$$X_{Ae} = 0,80$$

$$R = 3$$

$$C_{A0} = 5 \text{ mol/lt.}$$

Σχ. 5.1 PFR με ανάμειξη: X_{Ae}

$$V = Q(C_{A0}(1+R)) \int_{X_{A1}}^{X_{Ae}} \frac{dX_A}{-r_A} \quad \textcircled{1}$$

$$\text{όπου } X_{A1} = X_{Ae} \frac{R}{1+R}$$

$$C_{A1} = \frac{C_{A0} + C_{Ae} R}{1+R} \quad \textcircled{2} \quad \text{με } X_{Ae} = \frac{C_{A0} - C_{Ae}}{C_{A0}} \quad \textcircled{3}$$

$$\textcircled{3} \Rightarrow C_{A0} \cdot X_{Ae} = C_{A0} - C_{Ae} \Rightarrow C_{Ae} = C_{A0}(1 - X_{Ae}) \Rightarrow C_{Ae} = \frac{5 \text{ mol}}{\text{lt}} (1 - 0,8) \Rightarrow$$

$$C_{Ae} = 1 \text{ mol/lt.}$$

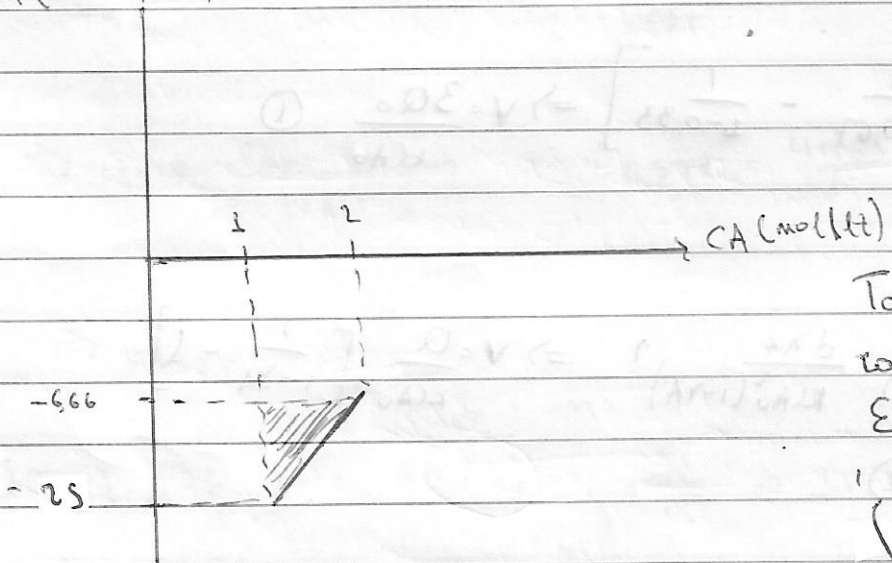
$$\textcircled{2} \Rightarrow C_{A1} = \frac{5 \text{ mol/lt} + 1 \frac{\text{mol}}{\text{lt}} \cdot 3}{1+3} \Rightarrow C_{A1} = 2 \frac{\text{mol}}{\text{lt}}$$

$$\text{Γνωρίζουμε: } C_A = C_{A0}(1 - X_A) \Rightarrow dC_A = -C_{A0} dX_A \Rightarrow dX_A = -\frac{dC_A}{C_{A0}} \quad \textcircled{4}$$

$$\textcircled{1} \Rightarrow V = Q_0 C_{A0} (1+R) \int_{C_{A1}}^{C_{A2}} \frac{dC_A}{C_{A0} r_A} \Rightarrow 2(1+R) \int_2^1 \frac{dC_A}{r_A} \quad \textcircled{3}$$

Εφόσον διαθέτουμε δεδομένα $-r_A$ vs. C_A μπορούμε να σχεδιάσουμε το διαγράμμα $\frac{1}{r_A}$ vs. C_A και να υπολογίσουμε το εμβαδόν κάτω από τη καμπύλη που σχεδιάσαμε.

Εδώ μας ενδιαφέρει η περιοχή ως καμπύλης από $C_{A2} = 1 \frac{\text{mol}}{\ell}$ έως $C_{A1} = 2 \frac{\text{mol}}{\ell}$



Το ομοιόμορφο θα λύσουμε με το εμβαδόν του ορθογώνιου επιγυνται.

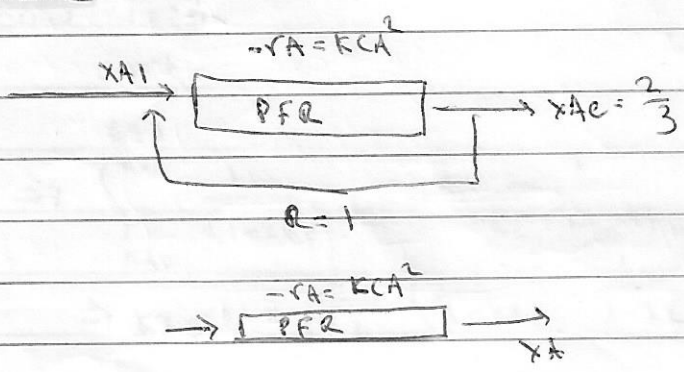
$$\Sigma = \frac{1}{2} (b_{\text{am}}) (h_{\text{ups}}) \Rightarrow \int_2^1 \frac{1}{r_A} dC_A = \frac{1}{2} (1-2) \frac{\text{mol}}{\ell} (-25 - (-666))$$

$$= 9,17 \text{ min}$$

$$\textcircled{5} \Rightarrow 2 = (1+3) 9,17 \text{ min}$$

$$2 = 36,7 \text{ min}$$

Ασκηση 5,6 $2A \rightarrow B$.



Σχ. εφ. PFR με ανακυκλώσις

$$V = Q_0 C_{A0} (1+R) \int_{X_{A1}}^{X_{A2}} \frac{dX_A}{-r_A} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow V = Q_0 (A_0 (1+R)) \int_{\frac{x_{Ae} R}{1+R}}^{x_{Ae}} \frac{dx_A}{k A^2}$$

$$\Rightarrow V = Q_0 (A_0 (1+R)) \int \frac{dx_A}{k A_0^2 (1-x_A)^2}$$

$$\Rightarrow V = \frac{Q_0 (1+R)}{k A_0} \int_{1/3}^{2/3} \frac{dx_A}{(1-x_A)^2} \Rightarrow V = \frac{2 Q_0}{k A_0} \left[\frac{1}{1-x_A} \right]_{1/3}^{2/3} \Rightarrow$$

$$V = \frac{2 Q_0}{k A_0} \left[\frac{1}{1-0,67} - \frac{1}{1-0,33} \right] \Rightarrow V = \frac{3 Q_0}{k A_0} \quad (1)$$

2x Ej. PFR

xupis arakrejumi x_A

$$V = Q_0 (A_0) \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{k A_0^2 (1-x_A)^2} \Rightarrow V = \frac{Q}{k A_0} \left[\frac{1}{1-x_A} - 1 \right]$$

$$\Rightarrow V = \frac{Q_0}{k A_0} \frac{x_A}{1-x_A} \quad (2)$$

$$(1) \cdot (2) \Rightarrow \frac{V}{V} = \frac{\frac{3 Q_0}{k A_0}}{\frac{Q}{k A_0} \left(\frac{x_A}{1-x_A} \right)} \Rightarrow 1 = \frac{3(1-x_A)}{x_A} \Rightarrow x_A = 0,75 \quad (75\%)$$

▷ 4x xupis arakrejumi n Hecapouni avai Hecajucep

TXBΔ 11/01/22

Άσκηση 1

Έστω ότι η αντίδραση ακολουθεί κινητική 1^{ης} τάξης [X.Ε] για batch αντίδραση 1^{ης} τάξης αντίδραση.

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{C_A}{C_{A0}} \rightarrow k = -\frac{1}{t} \ln \frac{C_A}{C_{A0}} \quad (1)$$

$$\text{όπου } C_{A0} = 10 \text{ mol/L}$$

$$\text{για } t = 1,9 \text{ min} \quad (1) \rightarrow k = \frac{-1}{1,9 \text{ min} \cdot \frac{60 \text{ s}}{\text{min}}} \cdot \ln \frac{7,23 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{10 \text{ mol/L}}$$

$$\rightarrow k = 0,002845 \text{ s}^{-1}$$

$$\text{για } t = 4 \text{ min} \quad (1) \rightarrow k = \frac{-1}{4 \text{ min} \cdot \frac{60 \text{ s}}{\text{min}}} \cdot \ln \frac{5,05 \text{ mol/L}}{10 \text{ mol/L}} \rightarrow k = 0,002846 \text{ s}^{-1}$$

$$\text{για } t = 6 \text{ min} \quad (1) \rightarrow k = \frac{-1}{6 \text{ min} \cdot \frac{60 \text{ s}}{\text{min}}} \cdot \ln \frac{3,59 \text{ mol/L}}{10 \text{ mol/L}} \rightarrow k = 0,002846 \text{ s}^{-1}$$

Το k παραμένει σταθερό για όλες τις μετρήσεις. Άρα η αντίδραση είναι 1^{ης} τάξης με $k = 0,002846 \text{ s}^{-1}$

$$(B) [X.Ε] \quad t = -\frac{1}{k} \ln \frac{C_A}{C_{A0}} \Rightarrow t = -\frac{1}{k} \ln \frac{C_{A0}(1-X_A)}{C_{A0}} \Rightarrow$$

$$t = -\frac{1}{k} \ln (1-X_A) \Rightarrow t = \frac{-1}{0,002845 \text{ s}^{-1}} \cdot \ln (1-0,9) \Rightarrow t = 809,06 \text{ s} \approx 13,5 \text{ min}$$

$$(B) k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

$$\text{για } T = (25 + 273) \text{ K} \Rightarrow T = 298 \text{ K.} \quad \text{με } \frac{E}{R} = 2050 \text{ K} : k = 0,002845 \text{ s}^{-1}$$

$$\text{αποδογίτουμε το } A \text{ από ε}. \text{ Arrhenius } (2) \Rightarrow A = \frac{k}{\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)} \Rightarrow$$

$$A = \frac{0,002845 \text{ s}^{-1}}{\exp\left(-\frac{2050 \text{ K}}{298 \text{ K}}\right)} \Rightarrow \boxed{A = 2,7658 \text{ s}^{-1}}$$

$$\text{Άρα } k = 2,7658 \text{ e}^{-\frac{2050}{T}} \quad (3)$$

για $X_A = 0,6$ με $t = 2 \text{ min}$ υπολογίζουμε το k από τη [X.Ε]

$$k = -\frac{1}{t} \ln (1-X_A) \Rightarrow k = \frac{-1}{2 \text{ min} \cdot \frac{60 \text{ s}}{\text{min}}} \ln (1-0,6) \Rightarrow k = 0,00763 \text{ s}^{-1}$$

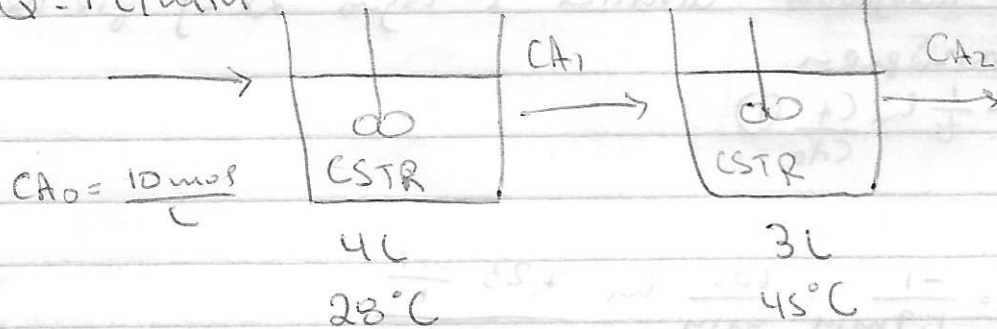
$$(3) \Rightarrow \ln k = \ln 2,7658 \text{ s}^{-1} - \frac{2050}{T} \Rightarrow \ln 0,00763 \text{ s}^{-1} = \ln 2,7658 \text{ s}^{-1} - \frac{2050}{T} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow T = 347,9 \text{ K} \approx 7,5^\circ\text{C}$$

SOS

Ασκηση 2

$$Q = 1 \text{ L/min}$$



αντίδραση 1^η τάξης: $-r_A = k \cdot CA = k CA_2 (1 - X_A)$

$$t_{1/2} = 5 \text{ min} \text{ στους } 28^\circ\text{C}, t/R = 200 \text{ K.}$$

(α) χρόνος ημί/μιν για αντίδραση 1^η τάξης

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} \xrightarrow{T=28^\circ\text{C}} k_1 = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{5 \text{ min}}$$

$$\Rightarrow k_1 = 0,1386 \text{ min}^{-1} \text{ στους } 28^\circ\text{C}$$

$$\text{για } T_1 = (28 + 273) \text{ K} = 301 \text{ K} \rightarrow k_1 = A \exp\left(-\frac{E}{RT_1}\right) \text{ ①}$$

$$\text{για } T_2 = (45 + 273) \text{ K} = 318 \text{ K} \rightarrow k_2 = A \exp\left(-\frac{E}{RT_2}\right) \text{ ②}$$

$$\text{①} \Rightarrow A = \frac{k_1}{\exp\left(-\frac{E}{RT_1}\right)} \Rightarrow A = \frac{0,1386 \text{ min}^{-1}}{\exp\left(-\frac{200 \text{ K}}{301 \text{ K}}\right)} \Rightarrow A = 0,269 \text{ min}^{-1}$$

$$\text{②} \Rightarrow k_2 = A \exp\left(-\frac{E}{RT_2}\right) \Rightarrow k_2 = 0,269 \text{ min}^{-1} \exp\left(-\frac{200 \text{ K}}{318 \text{ K}}\right) \Rightarrow k_2 = 0,143 \text{ min}^{-1}$$

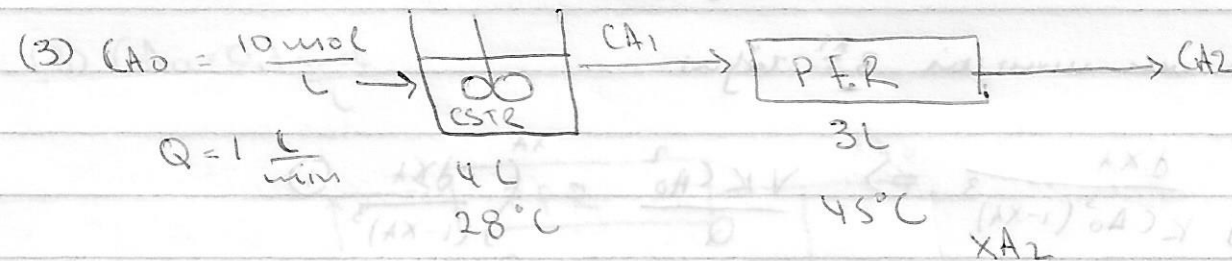
(2) άρατος

Για ομογενή CSTR με αντανάκλαση 1^η τάξης:

$$X_{A, \text{tot}} = 1 - \frac{1}{(1 + k_1 \tau_1)(1 + k_2 \tau_2)} \Rightarrow X_{A, \text{tot}} = 1 - \frac{1}{\left(1 + k_1 \frac{V_1}{Q}\right) \left(1 + k_2 \frac{V_2}{Q}\right)}$$

$$\Rightarrow X_{A, \text{tot}} = 1 - \frac{1}{\left(1 + 0,1386 \text{ min}^{-1} \cdot \frac{4 \text{ L}}{1 \text{ L/min}}\right) \left(1 + 0,143 \text{ min}^{-1} \cdot \frac{3 \text{ L}}{1 \text{ L/min}}\right)} \Rightarrow X_{A, \text{tot}} = 0,45$$

$$\Rightarrow X_{A \text{ tot}} = 0,5499 \text{ (54,99\%)}$$



Ex. Ej. para PFR por un reactor 1^{er} $\Rightarrow \int_{X_{A1}}^{X_{A2}} \frac{dX_A}{-r_A} = \frac{V_2}{Q \cdot CA_1} \Rightarrow$

$$\int_{X_{A1}}^{X_{A2}} \frac{dX_A}{k_2 CA_1 (1-X_A)} = \frac{V_2}{Q \cdot CA_1} \Rightarrow \int_{X_{A1}}^{X_{A2}} \frac{dX_A}{1-X_A} = \frac{k_2 V_2}{Q} \Rightarrow -\ln(1-X_{A2}) -$$

$$(-\ln(1-X_{A1})) = \frac{k_2 V_2}{Q} \Rightarrow \ln\left(\frac{1-X_{A1}}{1-X_{A2}}\right) = \frac{k_2 V_2}{Q} \Rightarrow \frac{1-X_{A1}}{1-X_{A2}} = \exp\left(\frac{k_2 V_2}{Q}\right)$$

$$\Rightarrow X_{A2} = 1 - \frac{1-X_{A1}}{\exp\left(\frac{k_2 V_2}{Q}\right)} = 1 - \frac{1-0,357}{\exp(0,145 \text{ min} \cdot 3L / 1L \cdot \text{min})} \Rightarrow X_{A2} = 0,58 \text{ (58\%)}$$

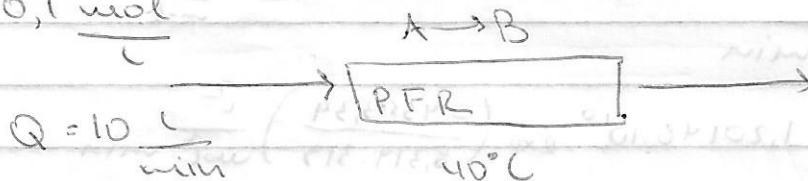
$$CA_2 = CA_1 (1-X_{A2}) \Rightarrow CA_2 = 6,43 \frac{\text{mol}}{L} (1-0,58) \Rightarrow CA_2 = 2,7006 \frac{\text{mol}}{L}$$

$$X_{A \text{ tot}} = \frac{CA_0 - CA_2}{CA_0} \Rightarrow X_{A \text{ tot}} = \frac{10 \frac{\text{mol}}{L} - 2,7006 \frac{\text{mol}}{L}}{10 \frac{\text{mol}}{L}} \Rightarrow$$

$$X_{A \text{ tot}} = 0,7299 \text{ (72,99\%)}$$

Accion 3

$$CA_0 = 0,1 \frac{\text{mol}}{L}$$



$$-r_A = kCA^3 = kCA_0^3 (1-X_A)^3$$

$$\text{para } T = (0+273)K = 273K \rightarrow K = 23,5 \frac{L^2}{\text{mol}^2 \cdot \text{min}}$$

gla $T = (20 + 273) K = 293 K \rightarrow k = 92,4 \frac{L^2}{mol^2 \cdot min}$ (1. PPR) PPR 2.0 = 1071X

2x.4} glr PFR von unten bis 3^{tes} Tag

$$\frac{V}{Q \cdot C_{A0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{k C_{A0}^3 (1-X_A)^3} \Rightarrow \frac{V k C_{A0}^2}{Q} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1-X_A)^3} \quad (1)$$

$$\int \frac{1}{(ax+b)^n} dx = \frac{1}{a} \frac{(ax+b)^{-n+1}}{-n+1} = \frac{-1(1-X_A)^{-3+1}}{-3+1} = \frac{1}{2(1-X_A)^2}$$

$$(1) \Rightarrow \frac{V k C_{A0}^2}{Q} = \frac{1}{2(1-X_A)^2} - \frac{1}{2(1-0)^2} \Rightarrow \frac{V k C_{A0}^2}{Q} = \frac{1}{2(1-X_A)^2} - \frac{1}{2}$$

glr $T_1 = 273 K \rightarrow k_1 = 23,5 \frac{L^2}{mol^2 \cdot min}$, glr $T_2 = 293 K \rightarrow k_2 = 92,4 \frac{L^2}{mol^2 \cdot min}$

$$\left. \begin{aligned} k_1 &= A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT_1}\right) \Rightarrow \ln k_1 = \ln A - \frac{E}{RT_1} \\ k_2 &= A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT_2}\right) \Rightarrow \ln k_2 = \ln A - \frac{E}{RT_2} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} (-) & \\ \Rightarrow \ln k_1 - \ln k_2 &= -\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow E = R \ln \frac{k_1}{k_2} = 8,314 \frac{J}{mol \cdot K} \ln \frac{23,5}{92,4} \Rightarrow E = 45513,39 \frac{J}{mol}$$

$$\frac{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}{\frac{1}{293K} - \frac{1}{273K}}$$

$$k_1 = A \exp\left(-\frac{E}{RT_1}\right) \Rightarrow A = \frac{k_1}{\exp\left(-\frac{E}{RT_1}\right)} \Rightarrow A = 23,5 \frac{L^2}{mol^2 \cdot min}$$

$$\Rightarrow A = 1,20148 \cdot 10^{10} \frac{L^2}{mol^2 \cdot min} \exp\left(\frac{-45513,39 \frac{J}{mol}}{8,314 \frac{J}{mol \cdot K} \cdot 273K}\right)$$

$$k_3 = A \exp\left(-\frac{E}{RT_3}\right) \Rightarrow k_3 = 1,20148 \cdot 10^{10} \exp\left(\frac{-45513,39}{8,314 \cdot 313}\right) \frac{L^2}{mol^2 \cdot min}$$

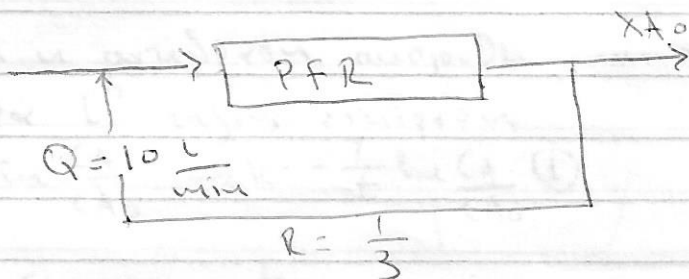
$$\Rightarrow k_3 = 304,78 \frac{L^2}{mol^2 \cdot min} \text{ glr } T_3 = (40 + 273) K = 313 K$$

$$(2) \Rightarrow v = \frac{Q}{k_3 C_{A0}^2} \frac{1}{2} \left(\frac{1}{(1-X_A)^2} - 1 \right) = \frac{10L}{min}$$

$$304,78 \frac{L^2}{mol^2 \cdot min} \cdot 2 \cdot 0,1^2 \frac{mol}{L} \left[\frac{1}{(1-0,8)^2} - 1 \right]$$

$$\Rightarrow V = 39,37 \text{ L}$$

$$(b) C_{A0} = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$



Σx ε γ x PFR με ανακυκλωση =

$$V = Q_0 C_{A0} (1+R) \int_{X_{Ae}}^{X_{Ao}} \frac{dX_A}{K C_{A0}^2 (1-X_A)^3}$$

(3)

$$\Rightarrow V = \frac{Q_0 (1+R)}{K_3 C_{A0}^2} \left[\frac{1}{2(1-X_A)^2} \right]_{\frac{X_{Ae}}{1+R}}^{X_{Ao}}$$

$$\text{όπου } X_{Ae} = 0,80$$

$$\frac{X_{Ae} R}{1+R} = \frac{0,8 \cdot \frac{1}{3}}{1 + \frac{1}{3}} = 0,2$$

$$(3) \Rightarrow V = 10 \frac{\text{L}}{\text{min}} \left(1 + \frac{1}{3} \right)$$

$$\frac{304,78 \frac{\text{L}^2}{\text{mol}^2 \cdot \text{min}} \cdot 0,1^2 \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}}{\left[\frac{1}{2(1-0,8)^2} - \frac{1}{2(1-0,2)^2} \right]} \Rightarrow$$

$$V = 51,3 \text{ L}$$

$$(3) \Rightarrow \ln K = \ln 17658,1 - \frac{2050}{T} \Rightarrow \ln 0,076355 = \ln 17658,1 - \frac{2050}{T} \Rightarrow$$

* Διπλόβια συνδυάζει πυρηνική ταχύτητα ως προς ένα από τα αντιδρώντα με σκοπό να αντιπαραβάλει τη συσχετισμένη του από την πυρηνική

Χημική Κινητική

Α) Εφαρμογή σε πυρηνική 0^η τάξη

$A \rightarrow \text{προϊόντα}$

$$-r_A = kCA^0 \Rightarrow -\frac{dCA}{dt} = k \Rightarrow \int_{CA_0}^{CA} \frac{dCA}{CA} = - \int_0^t k dt \Rightarrow CA - CA_0 = -kt \quad (1)$$

$$t_{1/2} \rightarrow CA = \frac{CA_0}{2}$$

$$(1) \Rightarrow \frac{CA_0}{2} - CA_0 = -kt_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{CA_0}{2k}$$

*

~~Β) Εφαρμογή σε πυρηνική 1^η τάξη~~

~~$A \rightarrow \text{προϊόντα}$~~

Εστω η 2^η τάξη: $A+B \rightarrow \text{προϊόντα}$

$$-r_A = -r_B = k \cdot CA \cdot CB = kCA \cdot CB = k'CB$$

Αν η αντίδραση πραγματοποιηθεί με περίσσεια του Α: $CA_0 \gg CB_0$
τότε η CA δεν θα μεταβάλλεται σημαντικά ως προς την αντίδραση $CA \approx CA_0 = \text{σταθερά}$

Παραδείγματα

$A+B \rightarrow \text{προϊόντα}$

$$\frac{100 \text{ ml}}{L} \quad \frac{0,1 \text{ mol}}{L}$$

$$0,1x \quad 0,1x$$

$$100 - 0,1x \quad 0,1 - 0,1x$$

$$CA = 100 - 0,1x = 100 - 0,1x = 99,9 \text{ ml/L} \approx CA_0$$

Β) Εφαρμογή σε πυρηνική 1^η τάξη

$A \rightarrow \text{προϊόντα}$

$$-r_A = -\frac{dCA}{dt} = k \cdot CA \Rightarrow \int_{CA_0}^{CA} \frac{dCA}{CA} = - \int_0^t k dt \Rightarrow \ln CA - \ln CA_0 = -kt$$

$$\Rightarrow \frac{\ln CA}{CA_0} = -kt \Rightarrow CA = CA_0 e^{-kt} \quad (2)$$

$$t_{1/2} = CA = \frac{CA_0}{2} \quad (2) \Rightarrow \frac{CA_0}{2} = CA_0 e^{-kt_{1/2}} \Rightarrow 2^{-1} = e^{-kt_{1/2}}$$

$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Γ) Εφαρμογή σε κινητική 2^{ης} τάξης

Ι) Αντίδραση τύπου $A + A \rightarrow \text{προϊόντα}$

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A^2 \Rightarrow \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^2} = - \int_0^t k dt \Rightarrow -\frac{1}{C_A} + \frac{1}{C_{A0}} = -kt$$

$$\Rightarrow kt = \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} \quad (3)$$

$$t_{1/2} \Rightarrow C_A = \frac{C_{A0}}{2}$$

$$(3) \xrightarrow[t_{1/2}]{C_A = \frac{C_{A0}}{2}} t_{1/2} = \frac{1}{k} \left(\frac{2}{C_{A0}} - \frac{1}{C_{A0}} \right) \Rightarrow \boxed{t_{1/2} = \frac{1}{k C_{A0}}}$$

ΙΓ) Αντίδραση τύπου $aA + bB \rightarrow \text{προϊόντα}$

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A \cdot C_B \quad \text{το 1^ο βήμα είναι να συσχετίσουμε το } C_B \text{ συσχετισμό με το } C_A.$$

$$\text{Προσέλαβε: } n_0 = n_{i0} + \nu_i \gamma \xrightarrow{\nu_i} \frac{n_i}{\nu} = \frac{n_{i0}}{\nu} + \frac{\nu_i \gamma}{\nu} \Rightarrow C_i = C_{i0} + \frac{\nu_i \gamma}{\nu} \quad (4)$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{για το } C_A \text{ η (4): } C_A = C_{A0} - \frac{a \gamma}{\nu} \Rightarrow \gamma = \frac{C_{A0} - C_A}{a} \cdot \nu \\ \text{για το } C_B \text{ η (4): } C_B = C_{B0} - \frac{b \gamma}{\nu} \Rightarrow \gamma = \frac{C_{B0} - C_B}{b} \cdot \nu \end{array} \right\} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{C_{A0} - C_A}{a} = \frac{C_{B0} - C_B}{b} \Rightarrow C_B = C_{B0} - \frac{b}{a} (C_{A0} - C_A) \quad (5)$$

$$\text{από } r_A \stackrel{(5)}{=} -\frac{dC_A}{dt} = k C_A \left(C_{B0} - \frac{b}{a} (C_{A0} - C_A) \right)$$

$$\Rightarrow \frac{dC_A}{dt} = -k C_A \left(C_{B0} + \frac{b}{a} (C_A - C_{A0}) \right) \quad (6)$$

$$\text{για την ειδική περίπτωση συνολικής απερίσπαστης οδού: } \frac{a}{b} = \frac{C_{A0}}{C_{B0}} \Rightarrow C_{B0} = \frac{C_{A0} \cdot b}{a}$$

$$\textcircled{6} \Rightarrow \frac{dC_A}{dt} = -k_{CA} \left(\frac{C_{A0}b}{a} + \frac{b}{a} C_A - \frac{b}{a} C_{A0} \right) \Rightarrow$$

$$\frac{dC_A}{dt} = -\frac{k_{CA}^2 b}{a} \Rightarrow \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^2} = - \int_0^t \frac{k_{CA} b}{a} dt \Rightarrow \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = \frac{k_{CA} b}{a} t \textcircled{7}$$

$$\textcircled{7} \xrightarrow{t=t_{1/2}} \frac{2}{C_{A0}} - \frac{1}{C_{A0}} = \frac{k_{CA} b}{a} t_{1/2} \Rightarrow \boxed{t_{1/2} = \frac{a/b}{k_{CA0}}}$$

Διαδικασία προσδιορισμού C. vs. t

Για αντιστρέψιμες αντιδράσεις

$$1. k = \frac{k}{k'}$$

2. Επιγράφουμε τον πυθμό αντίστροφης την k και k' (ή k')

3. Ολοκληρώνουμε την επιγραφή του πυθμού.



$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A - k'_1 C_B \textcircled{1}$$

$$\text{Ισολύγιο μάζας: } C_A + C_B = C_{A0} + C_{B0} \Rightarrow C_B = C_{A0} + C_{B0} - C_A \textcircled{2}$$

για σταθερό όγκο V:

$$\textcircled{1} \Rightarrow -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A - k'_1 (C_{A0} + C_{B0} - C_A) \Rightarrow -\frac{dC_A}{dt} = (k_1 + k'_1) C_A - k'_1 (C_{A0} + C_{B0}) \textcircled{3}$$

Στην ισορροπία οι πυθμοί της αντίδρασης προς τα δεξιά και αντίστροφα είναι ίσοι πέρασε πάλι: $k_1 C_{A\text{ισορρ}} = k'_1 C_{B\text{ισορρ}} \Rightarrow \frac{k_1}{k'_1} = \frac{C_{B\text{ισορρ}}}{C_{A\text{ισορρ}}} \Rightarrow$

$$k = \frac{k_1}{k'_1} = \frac{C_{B\text{ισορρ}}}{C_{A\text{ισορρ}}} \textcircled{4}$$

→ η σταθερά ισορροπίας

$$\textcircled{3} \Rightarrow -\frac{dC_A}{dt} = k_1 \left[\left(1 + \frac{k'_1}{k} \right) C_A - \frac{k'_1}{k} (C_{A0} + C_{B0}) \right] \textcircled{4} \Rightarrow \frac{k'_1}{k_1} = \frac{1}{k}$$

$$-\frac{dCA}{dt} = k_1 \left[\left(1 + \frac{1}{K}\right) CA - \frac{1}{K} (CA_0 - CB_0) \right] \Rightarrow$$

$$-\frac{dCA}{dt} = k_1 \left[\frac{(K+1)}{K} CA - \frac{1}{K} [CA_0 + CB_0] \right] \quad (5)$$

Εξισορροπείται στο (2) στο ισορροπία $CB_{\text{ισορ}} = CA_0 + CB_0 - CA_{\text{ισορ}} \quad (6)$

$$(4) \Rightarrow K = \frac{CB_{\text{ισορ}}}{CA_{\text{ισορ}}} \quad (6) \Rightarrow K = \frac{CA_0 + CB_0 - CA_{\text{ισορ}}}{CA_{\text{ισορ}}} \Rightarrow$$

$$CB_0 + CA_0 = (K+1) CA_{\text{ισορ}} \quad (7)$$

$$(*) \int \frac{1}{ax+b} dt = \frac{1}{a} \ln(ax+b)$$

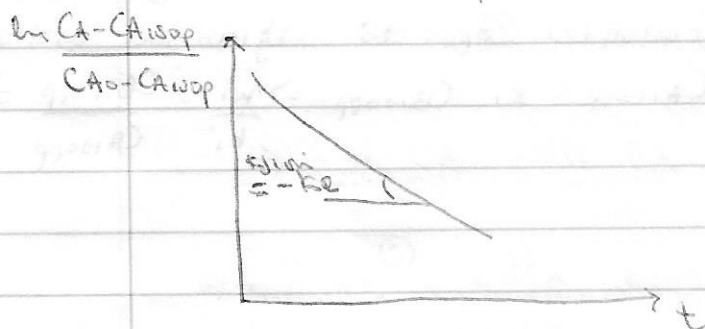
$$(5) \Rightarrow -\frac{dCA}{dt} = k_1 \left[\frac{K+1}{K} CA - \frac{K+1}{K} CA_{\text{ισορ}} \right] \Rightarrow -\frac{dCA}{dt} = k_1 \frac{K+1}{K} [CA - CA_{\text{ισορ}}] \quad (8)$$

$$\Rightarrow -\frac{dCA}{dt} = k_2 [CA - CA_{\text{ισορ}}] \Rightarrow \int_{CA_0}^{CA} \frac{dCA}{CA - CA_{\text{ισορ}}} = - \int_0^t k_2 dt \Rightarrow$$

$$\left[\frac{1}{-k_2} \ln(CA - CA_{\text{ισορ}}) \right]_{CA_0}^{CA} = -k_2 t \Rightarrow \ln(CA - CA_{\text{ισορ}}) - \ln(CA_0 - CA_{\text{ισορ}}) = -k_2 t$$

$$= -k_2 t$$

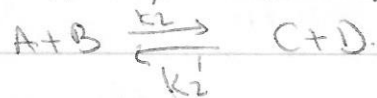
$$\frac{\ln CA - CA_{\text{ισορ}}}{CA_0 - CA_{\text{ισορ}}} = -k_2 t \Rightarrow \frac{CA - CA_{\text{ισορ}}}{CA_0 - CA_{\text{ισορ}}} = e^{-k_2 t} \quad (9)$$



Για αντίστροφο 2^{ος} τάξης: $A + B \xrightleftharpoons[k_2']{k_2} C + D$

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A \cdot C_B - k_2' C_C \cdot C_D$$

Εάν οι αρχικά: $C_{A0}, C_{B0}, C_C = C_D = 0$



αρχικά $C_{A0} \quad C_{B0}$

Αντίστροφο $C_{A0}x \quad C_{A0}x \quad C_{A0}x \quad C_{A0}x$

Ισορροπία $C_{A0} - C_{A0}x \quad C_{B0} - C_{A0}x \quad C_{A0}x \quad C_{A0}x$

Συν ισορροπία:

$$C_A = C_{A0} - C_{A0}x = C_{A0} - C_C$$

$$C_B = C_{B0} - C_{A0}x = C_{B0} - C_C$$

$$C_C = C_{A0}x = C_D$$

$$\textcircled{1} \Rightarrow -\frac{d}{dt} (C_{A0} - C_C) = k_2 [(C_{A0} - C_C)(C_{B0} - C_C) - k_2' C_C^2] \Rightarrow \frac{1}{k_2} \frac{dC_C}{dt} = (C_{A0} - C_C)(C_{B0} - C_C) - \frac{1}{K} C_C^2 \Rightarrow$$

$$\frac{1}{k_2} \frac{dC_C}{dt} = (C_{A0} - C_C)(C_{B0} - C_C) - \frac{1}{K} C_C^2 \Rightarrow$$

$$\frac{1}{k_2} \frac{dC_C}{dt} = \frac{C_{A0} - C_{B0}}{\alpha} - \underbrace{(C_{A0} + C_{B0})}_{B} C_C + \underbrace{\left(1 - \frac{1}{K}\right)}_{\delta} C_C^2 \quad \textcircled{2}$$

η ροπή του $\textcircled{2}$ με $C_{C0} = 0$

$$K_2 q^{1/2} t = \ln \left[\frac{2\gamma C_C + (B - q^{1/2})}{[2\gamma C_{B0} + (B + q^{1/2})]} \right] + 1$$

$$\text{όπου } q = B^2 - 4\alpha\gamma$$

$$C_C = C_{A0} - C_A$$

Άσκηση 1

Batch

T = 25°C

time)	C_A (mol/l)
0	10 $\Rightarrow C_{A0} = 10 \text{ mol/l}$
1,9	7,23
4	5,05
6	3,59

(α) $K = j$ + ταχύ αντιστροφής;

Για αντιστρεψιμότητα 1^η τάξης:

$$r_A = -kC_A$$

$$t = -\frac{1}{K} \ln\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right) \Rightarrow K = -\frac{1}{t} \ln\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right) \quad (1)$$

για $t = 1,9$ έχουμε $C_A = 7,23$

$$K = -\frac{1}{1,9} \ln\left(\frac{7,23}{10}\right) \Rightarrow K = 0,00283596 \text{ s}^{-1}$$

για $t = 4$ έχουμε $C_A = 5,05$

$$K = -\frac{1}{4} \ln\left(\frac{5,05}{10}\right) \Rightarrow K = 0,002835266 \text{ s}^{-1}$$

για $t = 6$ έχουμε $C_A = 3,59$

$$K = -\frac{1}{6} \ln\left(\frac{3,59}{10}\right) \Rightarrow K = 0,002822927 \text{ s}^{-1}$$

Το K παραμένει σταθερό οπότε έχουμε αντιστρεψιμότητα 1^η τάξης με $K = 0,002835 \text{ s}^{-1}$

$$(β) t_R = -\frac{1}{K} \ln\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right) = -\frac{1}{K} \ln\left(\frac{C_{A0}(1-X_A)}{C_{A0}}\right) = \frac{\ln(1-X_A)}{K}$$

$$t_R = -\ln(1-0,9) \Rightarrow t_R = 812,2 \text{ s}$$

$$0,002835 \Rightarrow t_R = 13,5 \text{ min}$$

$$(8) \frac{E}{R} = 20500 \text{ K}$$

$$\text{για } T = 25^\circ\text{C} \Rightarrow T = 273 + 25 = 298 \text{ K}$$

$$\Rightarrow k = 0,002845 \text{ s}^{-1}$$

$$A = \frac{k}{\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)} \Rightarrow A = \frac{0,002845 \text{ s}^{-1}}{\exp\left(-\frac{20500 \text{ K}}{298 \text{ K}}\right)} \Rightarrow A = 2,7658 \text{ s}^{-1}$$

$$\Rightarrow k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

$$\Rightarrow k = 2,7658 \text{ s}^{-1} \exp\left(-\frac{20500 \text{ K}}{T}\right) \Rightarrow \ln k = \ln A \cdot \left(\frac{E}{RT}\right)$$

$$\text{για } X_A = 0,60 \text{ ναυ } t = 2 \text{ min}$$

$$\Rightarrow k = -\frac{1}{t} \ln(1 - X_A) \Rightarrow k = -\frac{1}{2 \text{ min}} \cdot \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} \ln(1 - 0,6)$$

$$\Rightarrow k = 0,007635 \text{ s}^{-1}$$

$$\ln k = \ln 2,7658 \text{ s}^{-1} - \frac{20500}{T} \Rightarrow \ln 0,007635 \text{ s}^{-1} = \ln 2,7658 \text{ s}^{-1} - \frac{20500}{T}$$

$$\Rightarrow T = 347,9 \text{ K} \approx T = 7,5^\circ\text{C}$$

Ασκηση 2

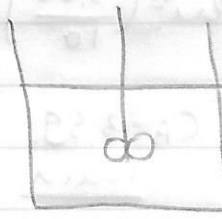
$$Q = 1 \text{ L/min}$$

$$C_{A0} = 10 \text{ mol/L}$$



$$V = 4 \text{ L}$$

$$T = 28^\circ\text{C}$$



$$V = 3 \text{ L}$$

$$T = 45^\circ\text{C}$$

1^η αγωγή

$$t_{1/2} = 5 \text{ min} \Rightarrow T = 28^\circ\text{C}$$

$$E/R = 2000 \text{ K}$$

$$r_A = -kC_A = kC_{A0}(1 - X_A)$$

$$(a) t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \Rightarrow k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \Rightarrow k_1 = \frac{\ln 2}{5 \text{ min}} \Rightarrow k_1 = 0,1386 \text{ min}^{-1} \text{ στα } 28^\circ\text{C}$$

$$\text{για } T_1 = 28^\circ\text{C} \Rightarrow T_1 = 301 \text{ K} \Rightarrow k_1 = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \text{ ①}$$

$$\text{για } T_2 = 45^\circ\text{C} \Rightarrow T_2 = 318 \text{ K} \Rightarrow k_2 = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \text{ ②}$$

$$\text{①} \rightarrow A = k_1 \exp\left(\frac{E}{RT_1}\right) \Rightarrow A = 0,269 \text{ min}^{-1} \text{ ②} \Rightarrow k_2 = A \exp\left(-\frac{E}{RT_2}\right)$$

$$2,3 \times A = 1 \Rightarrow [X_A = 0,354]$$

$$-K C_{A0}(1-X_A)$$

$$C_{A1} = 10(1-0,354) = 6,43$$

$$(B) \quad X_{AN} = 1 - \frac{1}{(1+K \cdot \tau)^N}$$

$$V = \frac{Q X_A}{K(1-X_A)} \Rightarrow (1-X_A) = \frac{Q X_A}{K V}$$

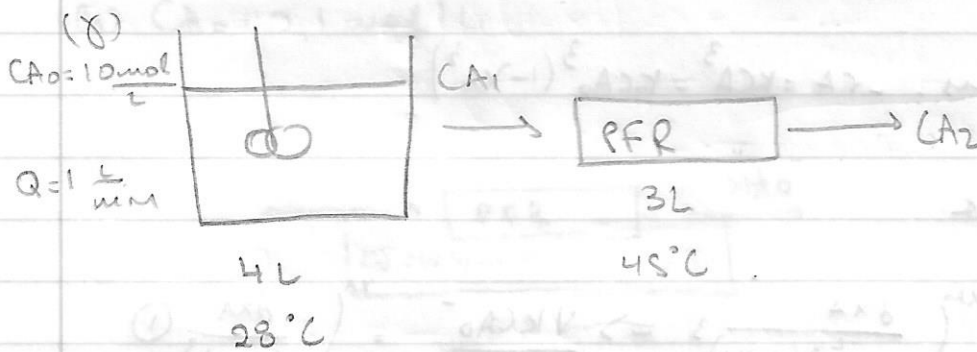
$$\frac{(1-X_A)}{X_A} = \frac{Q}{K V} = \frac{1 \text{ L}}{0,1386 \cdot 4 \text{ L}} = 1,8$$

(B) Pila savoroxia CSTR uai umizari rapun rafus: $X_A \Rightarrow 1-X_A = 1,8$

$$X_{A, \text{tot}} = 1 - \frac{1}{(1+K_1 \tau_1) + (1+K_2 \tau_2)} \Rightarrow X_{A, \text{tot}} = 1 - \frac{1}{(1+K_1 \frac{V_1}{Q}) + (1+K_2 \frac{V_2}{Q})}$$

$$\Rightarrow X_{A, \text{tot}} = 1 - \frac{1}{(1 + 0,1386 \cdot \text{min} + \frac{4 \text{ L}}{1 \text{ L/min}}) \left(1 + 0,143 \cdot \text{min} + \frac{3 \text{ L}}{1 \text{ L/min}} \right)}$$

$$\Rightarrow X_{A, \text{tot}} = 0,5499 \text{ (54,99\%)}$$



PFR is rafus: $\int_{X_{A1}}^{X_{A2}} \frac{dX_A}{-r_A} = \frac{V_2}{Q \cdot CA_1} \Rightarrow \int_{X_{A1}}^{X_{A2}} \frac{dX_A}{K_2 X_A (1-X_A)} = \frac{V_2}{Q \cdot CA_1}$

$$\Rightarrow \int_{X_{A1}}^{X_{A2}} \frac{dX_A}{(1-X_A)} = \frac{K_2 V_2}{Q} \Rightarrow -\ln(1-X_{A2}) - (-\ln(1-X_{A1})) = 1 - \frac{1-X_{A1}}{\exp(\frac{K_2 V_2}{Q})}$$

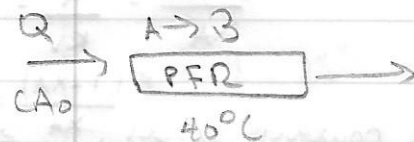
$$\Rightarrow X_{A2} = 0,58 \text{ (58\%)}$$

$$CA_2 = CA_1(1-X_{A2}) \Rightarrow CA_2 = 2,7006 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$X_{A, \text{tot}} = \frac{CA_0 - CA_2}{CA_0} \Rightarrow X_{A, \text{tot}} = \frac{10 \frac{\text{mol}}{\text{L}} - 2,7006 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{10 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}$$

$$\Rightarrow X_{A, \text{tot}} = 0,7299 \text{ (72,99\%)}$$

$$\frac{AX}{VX} = \frac{(AX-1)}{V} \Rightarrow \frac{AX}{VX} = \frac{AX-1}{V} \Rightarrow \frac{AX}{VX} = \frac{AX-1}{V}$$



3^η αμνισμ ταιμ

$$T = 0^\circ\text{C} \Rightarrow k = 23,5 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1} \Rightarrow T = 273\text{K}$$

$$T = 20^\circ\text{C} \Rightarrow k = 92,4 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1} \Rightarrow T = 293\text{K}$$

$$CA_0 = 0,1 \text{ mol}$$

$$Q = 104 \text{ L/min}$$

$$T = 40^\circ\text{C} \Rightarrow \boxed{T = 313\text{K}}$$

$$3^{\text{η}} \text{ ταιμ} : -r_A = kCA^3 = kCA_0^3(1-X_A)^3$$

$$\text{Για } T = 313\text{K}$$

$$X_A = 80\%$$

$$\frac{V}{Q} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{kCA_0^3(1-X_A)^3} \Rightarrow \frac{VKCA_0^2}{Q} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1-X_A)^3} \quad ①$$

$$= \frac{-1(1-X_A)^{-3+1}}{-3+1} = \frac{1}{2(1-X_A)^2}$$

$$① \Rightarrow \frac{VKCA_0^2}{Q} = \frac{1}{2(1-X_A)^2} - \frac{1}{2(1-0)^2} \Rightarrow \frac{VKCA_0^2}{Q} = \frac{1}{2(1-X_A)^2} - \frac{1}{2}$$

$$\text{για } T_1 = 273\text{K} \rightarrow k_1 = 23,5 \frac{\text{L}^2}{\text{mol}^2 \cdot \text{min}}, \text{ για } T_2 = 20^\circ\text{C} \Rightarrow k = \dots$$

Εξισωσι Arrhenius:

$$k_1 = A \exp\left(-\frac{E}{RT_1}\right) \Rightarrow \ln k_1 = \ln A - \frac{E}{RT_1}$$

$$k_2 = A \exp\left(-\frac{E}{RT_2}\right) \Rightarrow \ln k_2 = \ln A - \frac{E}{RT_2}$$

Τα αφαιρω*

$$* \Rightarrow \ln A - \ln k_2 = -\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$E = 45513,39 \text{ J/mol}$$

$$k_1 = A \exp\left(-\frac{E}{RT_1}\right) \Rightarrow A = \frac{k_1}{\exp\left(-\frac{E}{RT_1}\right)} \Rightarrow A = 1,20148 \cdot 10^{10} \frac{\text{L}^2}{\text{mol}^2 \cdot \text{min}}$$

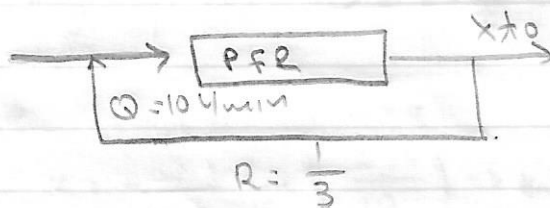
Για $T = 40^\circ\text{C} \Rightarrow T = 313\text{K}$

$$k_3 = A \exp\left(-\frac{E}{RT_1}\right) \Rightarrow k_3 = 304,78 \frac{\text{L}^2}{\text{mol}^2 \cdot \text{min}}$$

Για το σύστημα:

$$V = \frac{Q}{k_3 C_{A0}^2} \frac{1}{2} \left(\frac{1}{(1-x_A)^2} - 1 \right) \Rightarrow V = 39,37 \text{ L}$$

(b) $C_{A0} = 0,1 \text{ mol/L}$



PFR με ανακύκλωση:

$$V = Q_0 C_{A0} (1+R) \int_{x_{A1}}^{x_{Ae}} \frac{dx_A}{(-r_A)}$$

$$x_{A1} = x_{Ae} \frac{R}{1+R}$$

$$R = \frac{Q_R}{Q_e}, Q_0 = Q_e$$

$$\Rightarrow V = \frac{Q_0 (1+R)}{k_3 C_{A0}^2} \left[\frac{1}{2(1-x_A)^2} \right]_{x_{A1}}^{x_{Ae}}$$

$$x_{Ae} = 0,80$$

$$x_{A1} = 0,80 \frac{\frac{1}{3}}{1 + \frac{1}{3}} = 0,2$$

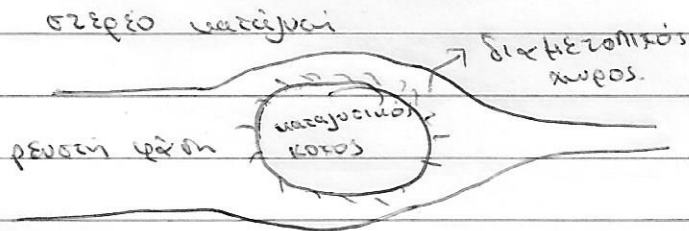
$$\Rightarrow V = \frac{10 \text{ L} \left(1 + \frac{1}{3}\right)}{304,78 \cdot 0,1^2} \left[\frac{1}{2(1-0,8)^2} - \frac{1}{2(1-0,2)^2} \right]$$

$$\Rightarrow V = 51,3 \text{ L}$$

ΤΧΒΔ 15/11/21.

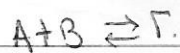
Ενεργειακά παραγόμενα στοιχεία:

ρευστή φάση: υγρό ή αέριο.

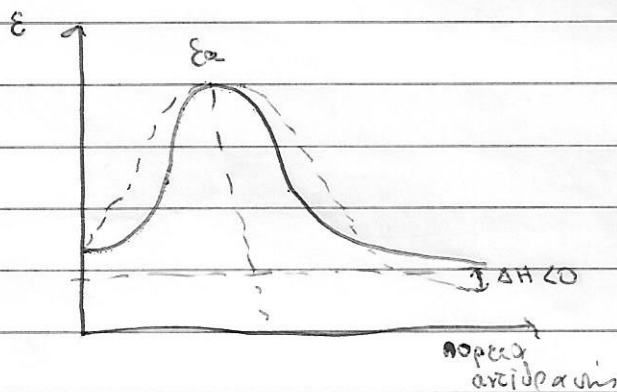
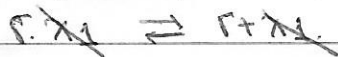


Φυσικά βήματα: 1, 2, 6, 7.

Χημικά βήματα: 3, 4, 5



Μηχανισμός Αντίδρασης:



Ροήμι σε στερεά υλικά

$$\Rightarrow \Delta G < 0$$

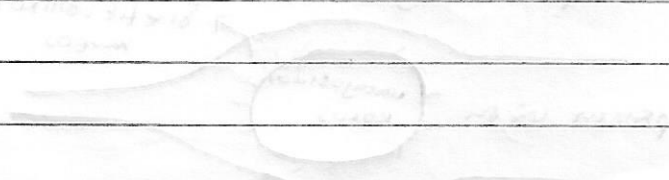
$$\Delta H - T \Delta S < 0$$

$$\Delta H < T \Delta S$$

$$T > 0$$

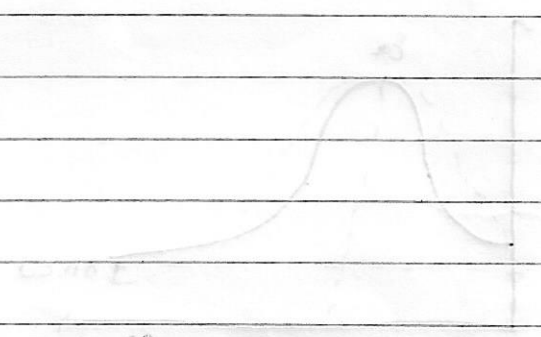
$$\Delta S < 0$$

$$\Rightarrow \Delta H < 0$$



Handwritten notes in Greek, possibly related to the thermodynamic discussion, mentioning terms like 'εργασία' (work) and 'ενθαλπία' (enthalpy).

$$\begin{aligned} \Delta H &= H_A - H_B \\ \Delta S &= S_A - S_B \\ \Delta G &= \Delta H - T \Delta S \\ \Delta G &= \Delta H - T \Delta S \\ \Delta G &= \Delta H - T \Delta S \end{aligned}$$



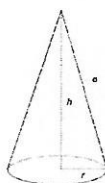
επομένως

$$f''(18) = \frac{6c}{18^4} + \frac{16c}{9} \cdot \frac{1}{12^4} > 0.$$

Άρα στο σημείο $x = 18$ έχουμε την ελάχιστη φωτεινότητα (ελάχιστη τιμή της f).

Άσκηση 0.3. Ένα ορθογώνιο τρίγωνο με υποτείνουσα μήκους α περιστρέφεται γύρω από μία από τις κάθετες πλευρές του, ώστε να παράγει έναν ορθό κυκλικό κώνο. Βρείτε τον κώνο r μέγιστου όγκου.

Λύση. Έστω r η ακτίνα βάσης του κώνου και h το ύψος του.



Τότε ο όγκος του κώνου είναι $V = \frac{1}{3}\pi r^2 h$.

Επειδή η ο όγκος του κώνου είναι συνάρτηση των μεταβλητών r και h , χρησιμοποιούμε τη σχέση $\alpha^2 = r^2 + h^2$ για το ορθογώνιο τρίγωνο και έχουμε ότι $r^2 = \alpha^2 - h^2$.

Επομένως $V = \frac{1}{3}\pi(\alpha^2 - h^2)h$.

Άρα

$$\begin{aligned} V(h) &= \frac{1}{3}\pi\alpha^2 h - \frac{1}{3}\pi h^3 \\ \Rightarrow V'(h) &= \frac{1}{3}\pi\alpha^2 - \pi h^2 \\ \Rightarrow V'(h) = 0 &\Rightarrow h^2 = \frac{\alpha^2}{3} \Rightarrow h = \pm \frac{\alpha}{\sqrt{3}}. \end{aligned}$$

Επειδή $h > 0$ έχουμε ότι $h_0 = \frac{\alpha}{\sqrt{3}}$.

Στη συνέχεια ελέγχουμε το πρόσημο της $V''(h_0)$.

$$V''(h) = -2\pi h \text{ και } V''(h_0) = -2\pi \frac{\alpha}{\sqrt{3}} < 0$$

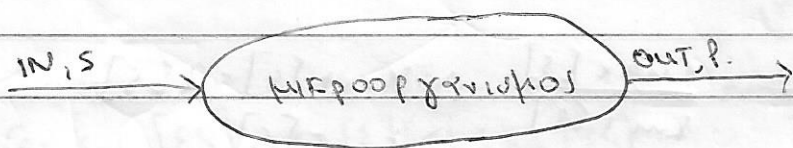
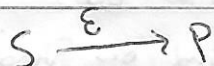
Άρα στο σημείο $h_0 = \frac{\alpha}{\sqrt{3}}$ έχουμε μέγιστο.

Ο μέγιστος κώνος είναι για $h = \frac{\alpha}{\sqrt{3}}$ και $r = \sqrt{\frac{2}{3}}\alpha$.

ΤΧΒΔ 22/11/21.

Σε μια βιοχημική διεργασία υπάρχουν τα παρακάτω:

- (α) τον ρυθμό ανάπτυξης των μικροοργανισμών (μ ή r)
- (β) τον ρυθμό καταγωγής των θρεπτικών ουσιών (q_s ή r_s)
- (γ) τον ρυθμό παραγωγής των προϊόντων μεταβολισμού (q_p ή r_p).



Κάθε μικροοργανισμός μπορεί να θεωρηθεί σαν ένας αντιδραστήρας
δωροχόκεντα: οι θρεπτικές ουσίες, S .

Εξέρχόμενα: τα προϊόντα μεταβολισμού.

Ο συνήθης τρόπος μέτρησης της ποσότητας του ενζύμου είναι σε ενζυμικές
μονάδες:

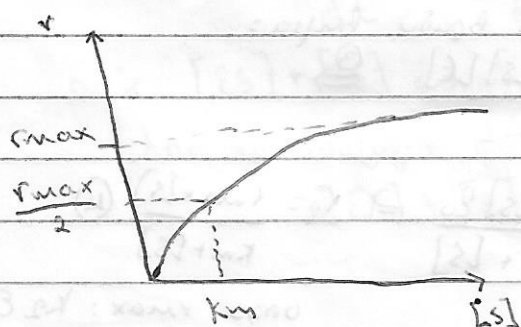
Μια ενζυμική μονάδα (U) ορίζεται σαν την ποσότητα του ενζύμου που
έχει συγκεντρωμένη κατάλληλη δράση υπό ορισμένες συνθήκες.

Η ενζυμική ενεργότητα ορίζεται σαν το ποσό του ενζύμου που
μετατρέπει 1mol υποστρώματος ανά sec.

Η ειδική ενζυμική ενεργότητα ορίζεται ως η ενζυμική ενεργότητα ανά mg
ενζύμου $\rightarrow$ αποτελεί βασικό δείκτη της ενεργότητας του ενζύμου.

Η μοριακή ενεργότητα ορίζεται ως ο αριθμός των mols του υποστρώματος
που μετασχηματίζονται ανά mol ενζύμου ανά sec.

Εμπειρική εξίσωση Henri:



Πρώτος ο Henri διαπίστωσε ότι ο ρυθμός
της αντίδρασης είναι $\propto$ τάξης $1^{\text{ης}}$ προς το
 $[S]$ για χαμηλές συγκεντρώσεις του $[S]$

και μηδενικής τάξης για χαμηλές συγκεντρώσεις
του $[S]$

$$1^{\text{η}} \text{ τάξης: } -\frac{d[S]}{dt} = k[S]$$

$$0^{\text{η}} \text{ τάξης: } -\frac{d[S]}{dt} = k = \text{σταθερό.}$$

Με βάση αυτές τις παρατηρήσεις ο Henri προέβλεψε την εξής εμπειρική εξίσωση:

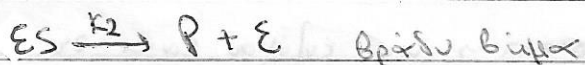
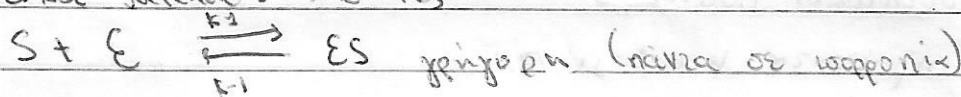
$$r = \frac{r_{\max} [S]}{K_m + [S]} \quad \text{κινητική Michaelis - Menten}$$

όπου: $r_{\max}$: ο μέγιστος ρυθμός της αντίδρασης ο οποίος είναι ανάλογος της αρχικής συγκεντρώσεως του ενζύμου

K_m : η σταθερά ισορροπίας η οποία δίνεται με συγκεντρώση του υποστρώματος που αντιστοιχεί για να μειωθεί ο ρυθμός της αντίδρασης στο μισό της μέγιστης τιμής του

$$r = \frac{r_{\max} [S]}{K_m + [S]} \xrightarrow{r = \frac{r_{\max}}{2}} \frac{r_{\max}}{2} = \frac{r_{\max} [S]}{K_m + [S]} \Rightarrow K_m + [S] = 2[S] \Rightarrow K_m = [S]$$

κινητική Michaelis - Menten



$$k_{-1} = \frac{k_{-1}}{k_1} = \frac{[S][E]}{[ES]} \Rightarrow [ES] = \frac{[S][E]}{k_{-1}} \quad (1)$$

όπου k_{-1} : η σταθερά ισορροπίας της 1^{st} αντίδρασης

Αν E_0 : η αρχική συγκεντρώση του ενζύμου, από το ισοζύγιο μάζας του ενζύμου:

$$E_0 = [ES] + [E] \quad (2)$$

$$(2) \stackrel{(1)}{\Rightarrow} E_0 = \frac{[S][E]}{k_{-1}} + [E] \Rightarrow [E] = \frac{k_{-1} E_0}{k_{-1} + [S]} \quad (3)$$

η συγκεντρώση του γρήγορου ενζύμου στον αντίστοιχο ισορροπία του $[S]$ και E_0

Ο ρυθμός της αντίδρασης υπολογίζεται από το βραδυ βήμα:

$$r_p = \frac{dp}{dt} = k_2 [ES] \stackrel{(1)}{\Rightarrow} r_p = \frac{k_2 [S][E]}{k_{-1}} \stackrel{(3)}{\Rightarrow}$$

$$r_p = k_2 \frac{[S]}{k_{-1} + [S]} \cdot \frac{k_{-1} E_0}{k_{-1} + [S]} \Rightarrow r_p = \frac{k_2 [S] E_0}{k_{-1} + [S]} \Rightarrow r_p = \frac{r_{\max} [S]}{K_m + [S]} \quad (4)$$

όπου $r_{\max} = k_2 E_0$

$K_m = k_{-1} = k_{-1}/k_1$

Δυναμική συκρίνωση ενζυμικών αντιδράσεων:



Υπολογίζουμε τον συνολικό ρυθμό παραγωγής υαδρού που συκρίνεται στις δύο αντιδράσεις

$$r_s = k_{-1}[ES] - k_1[S][E]$$

$$r_{ES} = k_1[S][E] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] \quad \text{γιατί το } [ES] \text{ παράγεται από την 1}^{\text{η}} \text{ αντίδραση και έχω κέρδος ως καταναλώνεται από την 2}^{\text{η}}.$$

$$r_E = k_{-1}[ES] - k_1[E][S] + k_2[ES]$$

για το E παράγεται από την αντίδραση της 1^{ης} αντίδρασης και από την 2^η αντίδραση.

$$r_P = k_2[ES]$$

Επειδή γνωρίζουμε ότι $r_i = \frac{d[i]}{dt} \rightarrow$

$$\frac{d[S]}{dt} = k_{-1}[ES] - k_1[S][E] \quad (1)$$

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[S][E] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] \quad (2)$$

$$\frac{d[E]}{dt} = k_{-1}[ES] - k_1[S][E] + k_2[ES] \quad (3)$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[ES] \quad (4) \quad \text{με αρχικές συνθήκες: } [E_0] = E_0, [S_0] = S_0, [ES_0] = 0, [P_0] = 0$$

Παρατηρούμε ότι προσθέτουμε τις (2) και (3):

$$(2) + (3) \Rightarrow \frac{d[ES]}{dt} + \frac{d[E]}{dt} = 0 \Rightarrow \frac{d([ES] + [E])}{dt} = 0$$

$$\text{αρχ } [ES] + [E] = \text{σταθερό}$$

Από το ισούκιό μας και τις αρχικές συνθήκες:

$$[ES] + [E] = [ES]_0 + [E_0] \Rightarrow [ES] + [E] = E_0 \quad (5)$$

$$\textcircled{1} + \textcircled{2} + \textcircled{4} \Rightarrow \frac{d[S]}{dt} + \frac{d[ES]}{dt} + \frac{d[P]}{dt} = 0 \Rightarrow$$

$$[S] + [ES] + [P] = \text{σταθερά}$$

Με βάση τις αρχικές συνθήκες: $[S]_0 + [ES]_0 + [P]_0 = [S] + [ES] + [P]$

$$S_0 = [S] + [ES] + [P] \quad \textcircled{6}$$

Από από τις διαφορικές εξισώσεις μπορούμε να αντικαταστήσουμε με αγγέλους:

$$[E_0] = E_0, [S_0] = S_0$$

$$[E] = E_0 - [ES] \quad \textcircled{7}$$

$$[P] = S_0 - [S] - [ES] \quad \textcircled{8}$$

$$\frac{d[S]}{dt} \stackrel{\textcircled{7}}{=} k_{-1}[ES] - k_1[S](E_0 - [ES]) \quad \textcircled{9}$$

$$\frac{d[ES]}{dt} \stackrel{\textcircled{7}}{=} k_1[S](E_0 - [ES]) - k_{-1}[ES] - k_2[ES] \quad \textcircled{10}$$

SOS.

Άσκηση 8,1

Ο, 3 ηνωμένες αλυσίδες είναι σε ισορροπία:

$$k_1 = \frac{k_{-1}}{k_1} = \frac{[E][S]}{[ES]} \Rightarrow [ES] = \frac{[E][S]}{k_1} \quad \textcircled{1}$$

$$k_2 = \frac{k_{-2}}{2} = \frac{[ES]}{[EP_1]} \Rightarrow [EP_1] = \frac{[ES]}{k_2} \stackrel{\textcircled{1}}{\Rightarrow} [EP_1] = \frac{[E][S]}{k_1 k_2} \quad \textcircled{2}$$

$$k_3 = \frac{k_{-3}}{k_3} = \frac{[EP_1]}{[EP_2]} \Rightarrow [EP_2] = \frac{[EP_1]}{k_3} \stackrel{\textcircled{2}}{\Rightarrow} [EP_2] = \frac{[E][S]}{k_1 k_2 k_3} \quad \textcircled{3}$$

Από το ισοζύγιο μαζών του ενζύμου: $E_0 = [E] + [ES] + [EP_1] + [EP_2] \Rightarrow$

$$\stackrel{\textcircled{1}, \textcircled{2}}{\textcircled{3}} E_0 = [E] + \frac{[E][S]}{k_1} + \frac{[E][S]}{k_1 k_2} + \frac{[E][S]}{k_1 k_2 k_3} \Rightarrow$$

$$E_0 = [E] \left(1 + \frac{[S]}{k_1} + \frac{[S]}{k_1 k_2} + \frac{[S]}{k_1 k_2 k_3} \right) \Rightarrow$$

$$[E] = \frac{E_0}{1 + [S] \left(\frac{1}{K_1} + \frac{1}{K_1 K_2} + \frac{1}{K_1 K_2 K_3} \right)} \Rightarrow [E] = \frac{E_0}{1 + [S] \cdot \frac{K_2 K_3 + K_3 + 1}{K_1 K_2 K_3}}$$

$$[E] = \frac{E_0 \cdot K_1 K_2 K_3}{K_1 K_2 K_3 + [S] (K_2 K_3 + K_3 + 1)} \Rightarrow [E] = E_0 \cdot \frac{K_1 K_2 K_3}{1 + K_3 + K_2 K_3 + \frac{K_1 K_2 K_3}{1 + K_3 + K_2 K_3} + [S]} \quad (4)$$

$$v_p = K [E P_2] \stackrel{(3)}{\Rightarrow} v_p = \frac{K [E] [S]}{K_1 K_2 K_3} \stackrel{(4)}{\Rightarrow}$$

$$v_p = \frac{K [S]}{K_1 K_2 K_3} \cdot \frac{E_0 \cdot \frac{K_1 K_2 K_3}{1 + K_3 + K_2 K_3}}{\frac{K_1 K_2 K_3}{1 + K_3 + K_2 K_3} + [S]} \Rightarrow v_p = \frac{K E_0}{1 + K_3 + K_2 K_3} [S] \left\{ \begin{array}{l} \text{α' ερωτα} \\ \text{β' ερωτα} \end{array} \right. = \frac{v_{max} [S]}{K_m + [S]}$$

$$\text{οπου } v_{max} = \frac{K E_0}{1 + K_3 + K_2 K_3}$$

$$\text{και } K_m = \frac{K_1 K_2 K_3}{1 + K_3 + K_2 K_3}$$

ΤΧΒΔ 23/11/21.

Από το σχήμα.

Εξετάζοντας τη δυναμική συμπεριφορά του ΕS διαπιστώνουμε ότι μεταβάλλεται ελάχιστα με το χρόνο. Επομένως, μπορούμε να θεωρήσουμε "οιονεί στατική συνδυασ"

$$\frac{d[ES]}{dt} \approx 0.$$

$$(10) \Rightarrow \frac{d[ES]}{dt} = 0 \Rightarrow k_1[S](E_0 - [ES]) - k_{-1}[ES] - k_2[ES] = 0 \Rightarrow$$

$$[ES] = \frac{k_1 E_0 [S]}{k_1 [S] + k_{-1} + k_2} \stackrel{10 \cdot k_1}{\Rightarrow} [ES] = \frac{E_0 [S]}{[S] + \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}} \Rightarrow$$

$$[ES] = \frac{E_0 [S]}{K_m + [S]} \quad (11) \quad \text{όπου } K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \quad (12)$$

$$(7) \Rightarrow [E] = E_0 - [ES] \Rightarrow [E] = E_0 - \frac{E_0 [S]}{K_m + [S]} \Rightarrow [E] = \frac{E_0 K_m}{K_m + [S]} \quad (13)$$

$$(8) \Rightarrow [P] = S_0 - [S] - [ES] \Rightarrow \dots \Rightarrow [P] = \frac{K_m \cdot S_0 + (K_m - E_0) S_0}{K_m + [S]} \quad (14)$$

$$(9) \Rightarrow \frac{d[S]}{dt} = k_{-1}[ES] - k_1[S](E_0 - [ES]) \stackrel{(11)}{\Rightarrow}$$

$$\Rightarrow \dots \Rightarrow \frac{d[S]}{dt} = \frac{k_1 E_0 [S]}{K_m + [S]} - \frac{k_1 [S] E_0 K_m}{K_m + [S]} \Rightarrow \frac{d[S]}{dt} = \frac{E_0 [S] (k_1 - k_1 K_m)}{K_m + [S]} \quad k_2$$

$$(12) \Rightarrow \frac{d[S]}{dt} = \frac{E_0 k_2 [S]}{K_m + [S]} \quad (15)$$

Παρατηρούμε να γίνει στην ίδια κινητική έκφραση:

$$-r_s = \frac{d[S]}{dt} = \frac{r_{\max} [S]}{K_m + [S]} \quad \text{όπου } r_{\max} = k_2 E_0.$$

με την μορφή διαφοράς

$$K_m = \frac{K_{-1} + k_2}{k_1}$$

S_0



Η αντίστροφη με εξισώσεις ποσού μπορεί να γίνει με αλγεβρικά:

$$r_s = -\frac{d[S]}{dt} = \frac{r_{max}[S]}{K_m + [S]} \Rightarrow \int_{[S_0]}^{[S]} \frac{K_m + [S]}{[S]} d[S] = - \int_0^t r_{max} dt.$$

$$\Rightarrow \int_{S_0}^{[S]} \frac{K_m}{[S]} d[S] + \int_{S_0}^{[S]} d[S] = -r_{max} \cdot t \Rightarrow K_m \ln \frac{[S]}{S_0} + [S] - S_0 = -r_{max} \cdot t$$

$$\Rightarrow \boxed{r_{max} \cdot t = S_0 - [S] + K_m \ln \frac{S_0}{[S]}}$$

Άσκηση 8,2

Αποδείξτε ότι ισχύει: $r_{max} t = S_0 - [S] + K_m \ln \frac{S_0}{[S]}$ ①

Γνωρίζουμε: $S_0 = 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$

$K_m = 0,01 \text{ mol/L}$

σε $t = 4 \text{ min}$ έχει αντιστοιχίσει το 10% του S_0 : Άρα $[S] = 0,9 \cdot S_0$

(a) ① $\xrightarrow{t=4 \text{ min}}$
 $[S] = 3,06 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ $r_{max} \cdot 4 \text{ min} = 3,4 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}} - 3,06 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}} + 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \ln \frac{3,4 \cdot 10^{-4}}{3,06 \cdot 10^{-4}}$

$$\Rightarrow r_{max} = 2,719 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

(b) όταν μετασχηματίζεται το 80% του S_0 : $[S] = 0,2 \cdot S_0 = 0,2 \cdot 3,4 \cdot 10^{-4} = 0,68 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$

$$\textcircled{1} \Rightarrow t = \frac{S_0 - [S] + K_m \ln \frac{S_0}{[S]}}{r_{max}} \Rightarrow \boxed{t = 60 \text{ min}}$$

SOS

Άσκηση 8.3

Η πρώτη αντίδραση οδηγεί σε ισορροπία: $k_1 = \frac{k_{-1}}{K_1} = \frac{[E][S]}{[ES_1]} \Rightarrow$

$$[ES_1] = \frac{[E][S]}{K_1} \quad (1)$$

Από το ισοζύγιο του ενζύμου: $E_0 = [E] + [ES_1] + [ES_2] \quad (2)$

$$r_p = \frac{d[P]}{dt} = k_3 [ES_2] \quad (3)$$

Ο ογκομετρικός παράγωγος των $[ES_1]$ και $[ES_2]$

$$\frac{d[ES_1]}{dt} = k_1 [E][S] - k_{-1} [ES_1] - k_2 [ES_1] \quad (4)$$

$$\frac{d[ES_2]}{dt} = k_2 [ES_1] - k_3 [ES_2] \quad (5)$$

Εφόσον έχουμε γεωμετρικές συνθήκες για τα $[ES_1]$ και $[ES_2]$: $\frac{d[ES_1]}{dt} = 0$, $\frac{d[ES_2]}{dt} = 0$

$$(5) \Rightarrow 0 = k_2 [ES_1] - k_3 [ES_2] \Rightarrow [ES_2] = \frac{k_2}{k_3} [ES_1] \quad (6)$$

$$(4) \Rightarrow 0 = k_1 [E][S] - k_{-1} [ES_1] - k_2 [ES_1] \Rightarrow [ES_1] = \frac{k_1 [E][S]}{k_{-1} + k_2} \quad (7)$$

$$(6) \stackrel{(7)}{\Rightarrow} [ES_2] = \frac{k_2}{k_3} \cdot \frac{k_1 [E][S]}{k_{-1} + k_2} \quad (8)$$

$$(2) \Rightarrow E_0 = [ES_1] + [ES_2] + [E] \stackrel{(7)}{\Rightarrow} E_0 = \frac{k_1 [E][S]}{k_{-1} + k_2} + \frac{k_1}{k_3} \cdot \frac{k_1 [E][S]}{k_{-1} + k_2} + [E]$$

$$\Rightarrow [E] = \frac{E_0}{1 + \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} \left(1 + \frac{k_2}{k_3}\right) [S]} \quad (9)$$

$$(8) \stackrel{(9)}{\Rightarrow} [ES_2] = \frac{k_2}{k_3} \cdot \frac{k_1 [S]}{k_{-1} + k_2} \cdot \frac{E_0}{1 + \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} \left(1 + \frac{k_2}{k_3}\right) [S]} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow [ES_2] = \frac{k_2 k_1}{k_3 (k_{-1} + k_2)} [S] E_0 \cdot \frac{1}{1 + \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} \left(1 + \frac{k_2}{k_3}\right) [S]} \Rightarrow \frac{k_2 k_1}{k_3 (k_{-1} + k_2 + \frac{k_1 (k_2 + k_3)}{k_{-1} + k_2} [S])} E_0$$

$$[ES_2] = \frac{k_2}{k_3 + k_2} E_0 [S]$$

(10)

$$\frac{k_3(k-1+k_2)}{k_1(k_3+k_2)} + [S]$$

$$③ \Rightarrow r_p = k_3 [ES_2] \Rightarrow r_p = k_3 \frac{k_2}{k_3 + k_2} \cdot E_0 [S]$$

$$r = \frac{r_{max} \cdot [S]}{K_m + [S]}$$

$$\frac{k_3(k-1+k_2)}{k_1(k_3+k_2)} + [S]$$

$$\text{όπου: } r_{max} = \frac{k_3 k_2 \cdot E_0}{k_3 + k_2}$$

$$K_m = \frac{k_3(k-1+k_2)}{k_1(k_3+k_2)}$$

Εξισώνω μισή των παραμέτρων σε αυτές ενυπάρχει αριθμούς

$$r = \frac{r_{max} [S]}{K_m + [S]} \quad \text{όπου } r_{max} = k_2 E_0$$

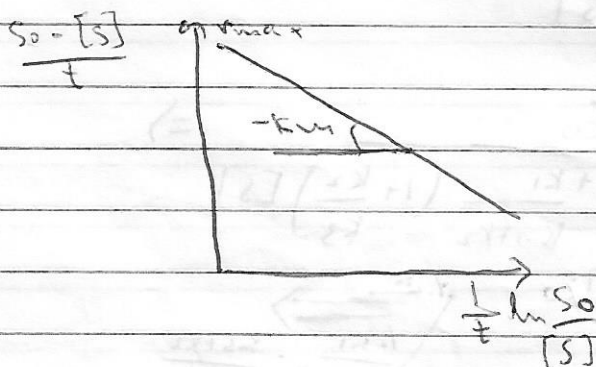
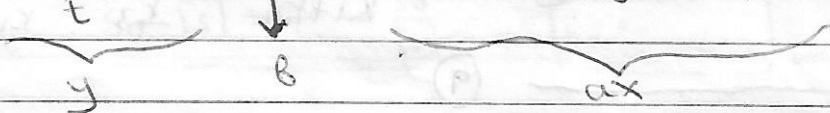
Το επόμενο πρόβλημα είναι ο υπολογισμός των αγνώστων παραμέτρων, r_{max} και K_m .

Υποθέτουμε ότι έχουμε παραμέτρους μετρήσεις $[S]$ συναρτήσει του t , από τις οποίες μπορούμε να υπολογίσουμε ως ευνόχως τις αριθμούς.

Α) Διαγράφη Walker.

$$\text{Από την αρχική εξίσωση: } r_{max} t = S_0 - [S] + K_m \ln \frac{S_0}{[S]} \Rightarrow$$

$$\frac{S_0 - [S]}{t} = r_{max} - K_m \left[\left(\ln \frac{S_0}{[S]} \right) \cdot \frac{1}{t} \right]$$

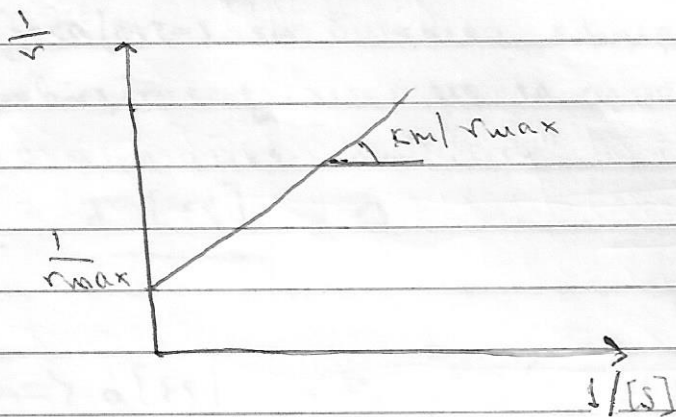


Χρησιμοποιούμε δεδομένα του $[S]$ v.s. t

Β) Διαγράφηκε Lineweaver - Burk:

$$r = \frac{r_{\max}[S]}{K_m + [S]} \Rightarrow \frac{1}{r} = \frac{K_m + [S]}{r_{\max}[S]} \Rightarrow \frac{1}{r} = \frac{K_m}{r_{\max}} \cdot \frac{1}{[S]} + \frac{1}{r_{\max}}$$

$y \qquad a \cdot x \qquad + \qquad b$

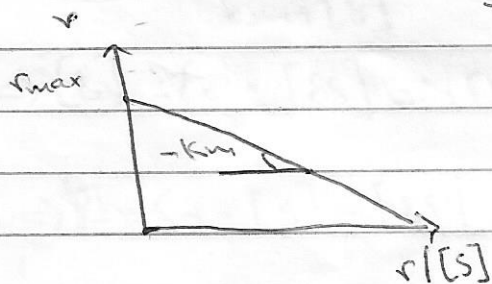


η σχέση r διαγράφεται
σε σχέση r και $[S]$.

Γ) Διαγράφηκε Eadie - Hofstee:

$$r = \frac{r_{\max}[S]}{K_m + [S]} \Rightarrow r = r_{\max} - K_m \frac{r}{[S]}$$

$y \qquad b \qquad + \qquad a \cdot x$



Χρησιμοποιούμε δεδομένα r και $[S]$

Στο σημείο που η ευθεία τέμνει τον άξονα των x .

$$y=0 \Rightarrow r_{\max} - K_m \frac{r}{[S]} = 0 \Rightarrow \frac{r}{[S]} = \frac{r_{\max}}{K_m}$$

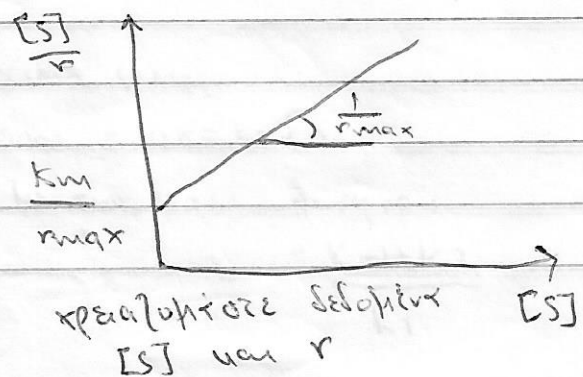
Δ) Διαγράφηκε Hanes

Προκύπτει από μια ελιγμένη Lineweaver - Burk πολλαπλασιάζοντας με $[S]$.

$$\frac{1}{r} = \frac{K_m}{r_{\max}} \cdot \frac{1}{[S]} + \frac{1}{r_{\max}} \quad \times [S] \Rightarrow \frac{[S]}{r} = \frac{K_m}{r_{\max}} + \frac{[S]}{r_{\max}}$$

$$\Rightarrow \frac{[S]}{r} = \frac{1}{r_{\max}} [S] + \frac{K_m}{r_{\max}}$$

$y = a \cdot x + b$



ΤΧΒΔ 29/11/21.

Κινητική ενζυμικών αντιδράσεων με παρεμπόδιση:

(Α) Μη αναστρέψιμη παρεμπόδιση:

Όταν ο αναστολέας δημιουργεί έναν πολύ ισχυρό ομοιοπαγισμό. Δεσφύ με την ενεργό θέση του ενζύμου σύμφωνα στη παραγωγή ενός σταθερού συμπλόκου ΕΙ.

(Β) Αναστρέψιμη παρεμπόδιση:

Όταν η μειωμένη δραστηριότητα του ενζύμου μπορεί να αποκατασταθεί με την απελευθέρωση του αναστολέα.

Υπάρχουν 4 είδη παρεμπόδισης:

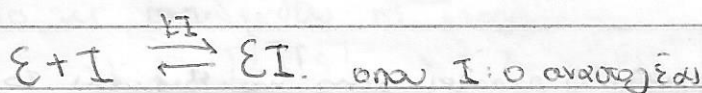
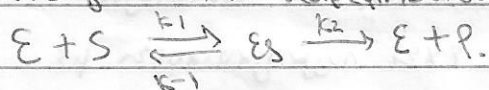
(1) Ανταγωνιστική παρεμπόδιση, όπου ο αναστολέας ανταγωνίζεται με το υποστρώμα για την ενεργό θέση του ενζύμου. Το K_m παραμένει σταθερό και το V_{max} αυξάνεται.

(2) Ανταγωνιστική (δυναστεατική) παρεμπόδιση, όπου ο αναστολέας αντράει μόνο με το ενδιάμεσο συμπλόκο, ΕΣ, και όχι με το ένζυμο. Το K_m και το V_{max} μειώνονται.

(3) Μη ανταγωνιστική παρεμπόδιση, όπου ο αναστολέας αντράει σε ένα άλλο σημείο του ενζύμου μειώνοντας έτσι τη συχνότητα του ενζύμου προς το υποστρώμα. Το K_m μειώνεται και το V_{max} (σταθερά υποβόσκου) παραμένει σταθερό.

(4) Παρεμπόδιση υποστρώματος, όπου το ίδιο το υποστρώμα παίζει το ρόλο του αναστολέα με το σχηματισμό ενός αδρανούς συμπλόκου.

1. Ανταγωνιστική παρεμπόδιση



$$K_m = \frac{k_{-1}}{k_1} = \frac{[E][S]}{[ES]} \Rightarrow [E] = \frac{K_m [ES]}{[S]} \quad (1)$$

$$K_I = \frac{[E][I]}{[EI]} \Rightarrow [EI] = \frac{[E][I]}{K_I} \quad (2)$$

Ισοζύγιο για τις ενζύμους: $E_0 = [E] + [ES] + [EI] \xrightarrow[2]{1}$

$$E_0 = \frac{k_m [ES]}{[S]} + [ES] + \frac{[E][I]}{K_I} = E_0 \xrightarrow{1}$$

$$E_0 = \frac{k_m [ES]}{[S]} + [ES] + \frac{k_m [ES]}{[S]} \frac{[I]}{K_I} \Rightarrow$$

$$E_0 = [ES] \left(\frac{k_m}{[S]} + 1 + \frac{k_m [I]}{[S] + K_I} \right)$$

$$\Rightarrow [ES] \left(k_m + [S] + \frac{k_m [I]}{K_I} \right) = E_0 [S] \Rightarrow$$

$$[ES] = \frac{E_0 [S]}{k_m \left(1 + \frac{[I]}{K_I} \right) + [S]} \quad (3)$$

ο ρυθμός της αντίδρασης: $r = k_2 [ES] \xrightarrow{3} r = \frac{k_2 E_0 [S]}{k_m \left(1 + \frac{[I]}{K_I} \right) + [S]}$

η σχέση είναι της μορφής: $r = \frac{r_{\max} [S]}{k_m^{app} + [S]}$

όπου $r_{\max} = k_2 E_0$ ο μέγιστος ρυθμός της αντίδρασης
και $k_m^{app} = k_m \left(1 + \frac{[I]}{K_I} \right)$ η γενικευμένη σταθερά υποεξέλιξης.

Παρατηρήσεις:

- (α) ο μέγιστος ρυθμός παραμένει σταθερός αντιστοιχεί και χωρίς και χωρίς αναστολέα
- (β) Η σταθερά υποεξέλιξης θα αυξηθεί (γιατί το k_m έχει πολλαπλασιαστεί με $1 + \frac{[I]}{K_I} > 1 \rightarrow$ άρα $k_m^{app} > k_m$)
- (γ) ο ρυθμός της αντίδρασης μειώνεται (γιατί ο παρονομαστής της εξίσωσης του ρυθμού είναι τώρα μεγαλύτερος εφόσον $k_m^{app} > k_m$).
- (δ) η μείωση του ρυθμού μπορεί να αντιστραφεί με αύξηση του $[S]$.

Το διαγράφηκε

Lineweaver - Burk: $r = \frac{r_{\max} [S]}{k_m^{app} + [S]} \Rightarrow \frac{1}{r} = \frac{k_m^{app}}{r_{\max}} \cdot \frac{1}{[S]} + \frac{1}{r_{\max}}$

$$\downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow$$

$$y = a x + b$$

$$\text{Όταν } r_{\max}^{\text{app}} = \frac{K_2 E_0}{1 + \frac{[I]}{K_I}}$$

το $r_{\max}$ μειώνεται με προσθήκη αναστολέα.

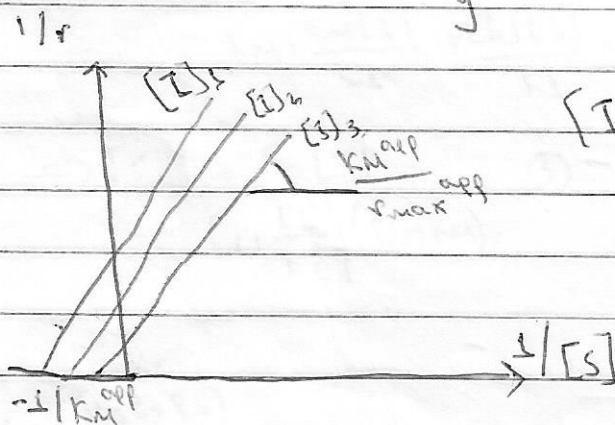
$$K_M^{\text{app}} = \frac{K_M}{1 + \frac{[I]}{K_I}}$$

το K_M^{app} μειώνεται.

Το αντιστοίχο διάγραμμα Lineweaver - Burk:

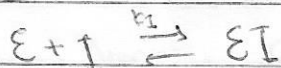
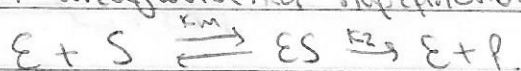
$$r = \frac{r_{\max}^{\text{app}}}{K_M^{\text{app}} + [S]} \Rightarrow \frac{1}{r} = \frac{K_M^{\text{app}}}{r_{\max}^{\text{app}}} \cdot \frac{1}{[S]} + \frac{1}{r_{\max}^{\text{app}}}$$

$\downarrow$ $\downarrow$ $\downarrow$
 y ax b



$$[I_1] > [I_2] > [I_3]$$

(3) Μη ανταγωνιστική παρεμπόδιση.



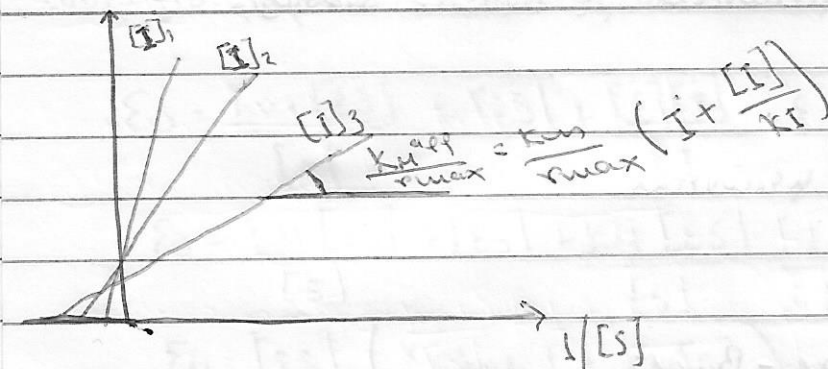
Από τις αντιδράσεις σε ισορροπία:

$$K_M = \frac{[E][S]}{[ES]} \Rightarrow [E] = \frac{K_M [ES]}{[S]} \quad (1)$$

$$K_I = \frac{[E][I]}{[EI]} \Rightarrow [EI] = \frac{[E][I]}{K_I} \quad (2)$$

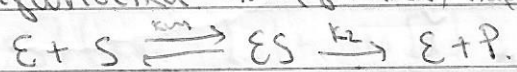
$$K_M = \frac{[EI][S]}{[ESI]} \Rightarrow [ESI] = \frac{[EI][S]}{K_M} \quad (3)$$

$$K_I = \frac{[ES][I]}{[ESI]} \Rightarrow [ESI] = \frac{[ES][I]}{K_I} \quad (4)$$

$1/r$


$$[I_1] > [I_2] > [I_3]$$

2. Ανταγωνιστική (συνεργατική) παρεμπόδιση (ο ανταγωνιστής ανδράει μόνο με το $[ES]$).



Από τις αντιδράσεις σε ισορροπία:

$$K_M = \frac{[E][S]}{[ES]} \Rightarrow [E] = \frac{K_M [ES]}{[S]} \quad (1)$$

$$K_I = \frac{[ES][I]}{[ESI]} \Rightarrow [ESI] = \frac{[ES][I]}{K_I} \quad (2)$$

Εξίσωση μάζας ενζύμου:

$$E_0 = [E] + [ES] + [ESI] \quad (3)$$

$$\textcircled{3} \xrightarrow[\textcircled{2}]{\textcircled{1}} E_0 = \frac{K_M [ES]}{[S]} + [ES] + \frac{[ES][I]}{K_I} \Rightarrow$$

$$[ES] = \frac{E_0}{\frac{K_M}{[S]} + 1 + \frac{[I]}{K_I}} \quad (4)$$

$$r = k_2 [ES] \xrightarrow{\textcircled{4}} r = \frac{k_2 E_0}{\frac{K_M}{[S]} + 1 + \frac{[I]}{K_I}} \Rightarrow r = \frac{k_2 E_0 [S]}{K_M + [S] + \frac{[I]}{K_I} [S]}$$

$$r = \frac{k_2 E_0 [S]}{K_M + \left(1 + \frac{[I]}{K_I}\right) [S]} \Rightarrow r = \frac{\frac{k_2 E_0}{1 + \frac{[I]}{K_I}} \cdot [S]}{\frac{K_M}{1 + \frac{[I]}{K_I}} + [S]}$$

$$\text{η οποία είναι της μορφής } r = \frac{r_{\max}^{\text{app}} [S]}{K_M^{\text{app}} + [S]}$$

Το σύνολο μάζας του ενζύμου: $E_0 = [E] + [EI] + [ESI] + [ES] \quad \textcircled{2}$

$$E_0 = [E] + \frac{[E][I]}{K_I} + \frac{[ES][I]}{K_I} + [ES] \quad \textcircled{1} \Rightarrow$$

$$E_0 = \frac{K_M [ES]}{[S]} + \frac{K_M [ES][I]}{[S] K_I} + \frac{[ES][I]}{K_I} + [ES] \Rightarrow$$

$$E_0 = \left(\frac{K_M}{[S]} + \frac{K_M [I]}{[S] K_I} + \frac{[I]}{K_I} + 1 \right) [ES]$$

$$\Rightarrow [ES] = \frac{E_0 \cdot [S]}{K_M + \frac{K_M [I]}{K_I} + \frac{[I][S]}{K_I} + [S]} = \frac{([S] + K_M) \left(1 + \frac{[I]}{K_I}\right)}{[S] + K_M + \frac{[I][S]}{K_I}}$$

$$\Rightarrow [ES] = \frac{E_0 [S]}{\left(1 + \frac{[I]}{K_I}\right) ([S] + K_M)}$$

$$\textcircled{3} \quad r = k_2 [ES] \Rightarrow$$

$$r = k_2 E_0 [S]$$

$$\frac{r}{\left(1 + \frac{[I]}{K_I}\right) ([S] + K_M)}$$

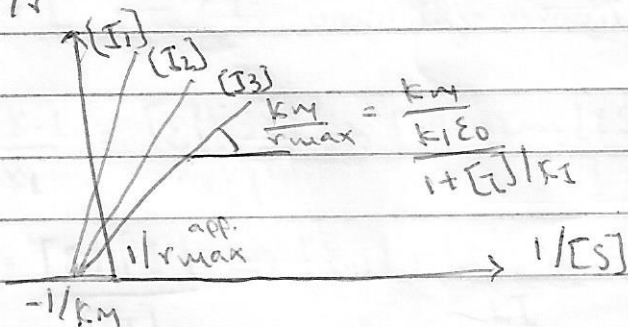
$$r = \frac{k_2 E_0 [S]}{1 + \frac{[I]}{K_I} + \frac{K_M + [S]}{[S]}}$$

Είναι λοιπόν $r = \frac{r_{max} [S]}{K_M + [S]}$

οπότε $r_{max} = \frac{k_2 E_0}{1 + \frac{[I]}{K_I}} \rightarrow$ το r_{max} μειώνεται
 $\rightarrow$ το K_M παραμένει σταθερό.

Το αντιστοίχο διάγραμμα Lineweaver-Burk.

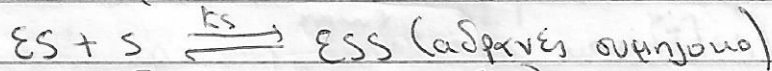
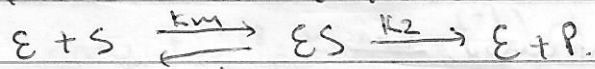
$1/r$



$$[I_1] > [I_2] > [I_3]$$

TXBA 30/11/21.

4. Παρεμπόδιση υποστυψίας



$$k_1 = \frac{[E][S]}{[ES]} \Rightarrow [E] = \frac{k_1[ES]}{[S]} \quad (1)$$

$$k_3 = \frac{[ES][S]}{[ESS]} \Rightarrow [ESS] = \frac{[ES][S]}{k_3} \quad (2)$$

$$\text{Ισοζύγιο μάλκας ενζύμου: } E_0 = [E] + [ES] + [ESS] \stackrel{(1)}{\Rightarrow} \stackrel{(2)}{\Rightarrow}$$

$$E_0 = \frac{k_1[ES]}{[S]} + [ES] + \frac{[ES][S]}{k_3} \Rightarrow [ES] = \frac{E_0}{\frac{k_1}{[S]} + 1 + \frac{[S]}{k_3}}$$

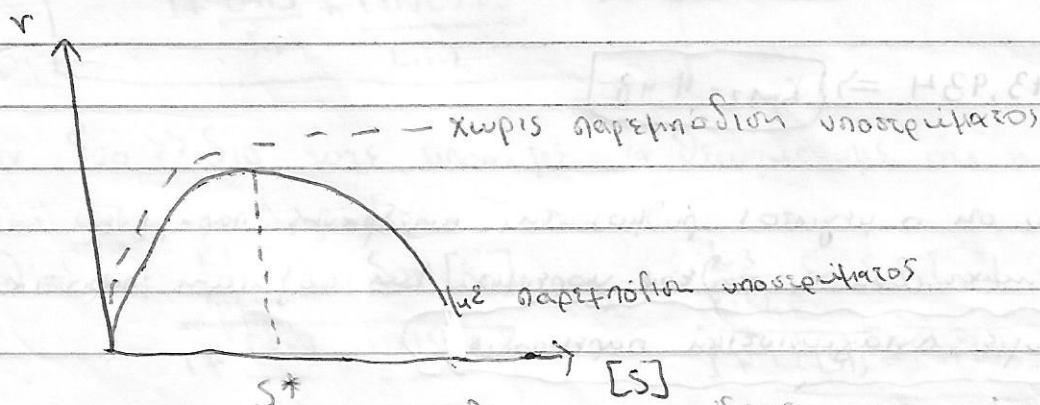
$$\Rightarrow [ES] = \frac{E_0[S]}{k_1 + [S] + \frac{[S]^2}{k_3}} \quad (3)$$

$$r = k_2[ES] \stackrel{(3)}{\Rightarrow} r = \frac{k_2 E_0 [S]}{k_1 + [S] + \frac{[S]^2}{k_3}} \rightarrow \text{αυτός ο όρος προκαλεί μείωση στο ρυθμό της αντίδρασης}$$

Παρατηρήσεις:

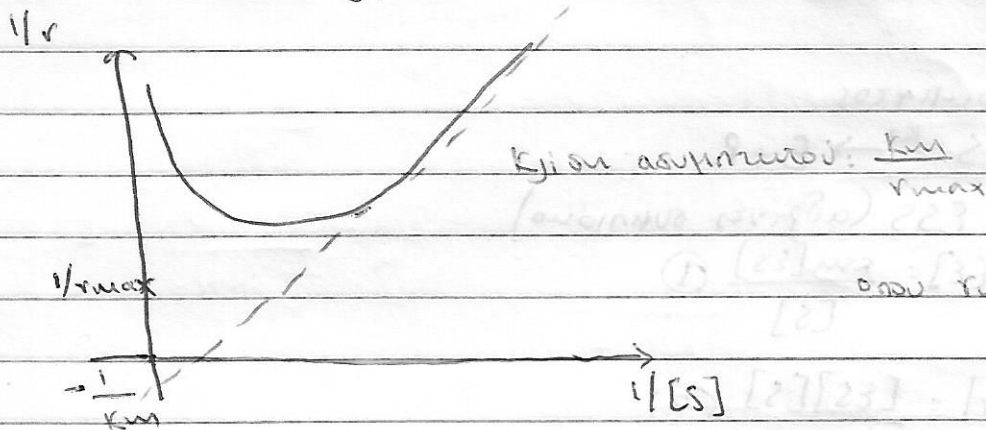
(1) Όταν το $[S]$ είναι μικρό τότε $\frac{[S]^2}{k_3} \ll 1$ και η παρεμπόδιση είναι ασήμαντη.

(2) Όταν το $[S]$ είναι μεγάλο η παρεμπόδιση είναι σημαντική και μπορεί να σταματήσει την αντίδραση.



ο μέγιστος ρυθμός της αντίδρασης επιτυγχάνεται όταν η συγκεντρώση $S^* = \sqrt{k_1 \cdot k_3}$

Το αντιστοίχο διαγράμμα Lineweaver-Burk.



Άσκηση 8.4

(α) Διαγράμμα Lineweaver-Burk.

$$\frac{1}{r} = \frac{K_M}{r_{max}} \cdot \frac{1}{[S]} + \frac{1}{r_{max}}$$

$$\downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow$$

$$y = ax + b$$

$$\text{όπου } a = \frac{K_M}{r_{max}} \text{ και } b = \frac{1}{r_{max}}$$

Χωρίς αναστολέα:

$$y = 17,191x + 3,6342$$

$$\frac{1}{r_{max}} = 3,6342 \Rightarrow \boxed{r_{max1} = 0,275}$$

$$\frac{K_{M1}}{r_{max1}} = 17,191 \Rightarrow \boxed{K_{M1} = 4,727}$$

Με αναστολέα:

$$y = 43,934x + 3,8266$$

$$\frac{1}{r_{max2}} = 3,8266 \Rightarrow \boxed{r_{max2} = 0,2613}$$

$$\frac{K_{M2}}{r_{max2}} = 43,934 \Rightarrow \boxed{K_{M2} = 11,48}$$

(β) Παρατηρούμε γρήγορα ότι ο μέγιστος ρυθμός της αντίδρασης παραμένει σταθερός, $r_{max1} \approx r_{max2}$. Ένω η σταθερά κορεσμού K_M αυξάνεται, παρ'ότι αναστολέα. Άρα έχουμε ανταγωνιστική παρεμπόδιση

α) Για την αλληλεπιδραστική περίπτωση:

$$r = \frac{r_{\max} [S]}{K_m^{app} + [S]} \Rightarrow r = \frac{r_{\max} [S]}{K_m \left(1 + \frac{[I]}{K_I}\right) + [S]}$$

$$\text{όπου } K_m^{app} = K_m \left(1 + \frac{[I]}{K_I}\right) \quad (1)$$

$$\text{όπου } K_m^{app} = K_{m2} \text{ και } K_m = K_{m1} \text{ και } [I] = 1,2 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$$

$$(1) \Rightarrow 11,48 = 4,727 \left(1 + \frac{1,2 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{K_I}\right) \Rightarrow K_I = 8,399 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$$

Άσκηση 8,5 SOS

(α)

$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[E][S_1]}{[ES_1]} \Rightarrow [ES_1] = \frac{[E][S_1]}{K_1} \quad (1)$$

$$K_2 = \frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{[ES_1][S_2]}{[ES_1S_2]} \Rightarrow [ES_1S_2] = \frac{[ES_1][S_2]}{K_2} \quad (2)$$

$$\text{Ισοζύγιο μαζας ενζύμου: } E_0 = [E] + [ES_1] + [ES_1S_2] \quad (3)$$

$$(2) \stackrel{(1)}{\Rightarrow} [ES_1S_2] = \frac{[E][S_1][S_2]}{K_1 K_2} \quad (4)$$

$$(3) \stackrel{(1)}{\Rightarrow} E_0 = [E] + \frac{[E][S_1]}{K_1} + \frac{[E][S_1][S_2]}{K_1 K_2} \Rightarrow [E] = \frac{E_0}{1 + \frac{[S_1]}{K_1} + \frac{[S_1][S_2]}{K_1 K_2}} \quad (5)$$

$$r^{(4)} = k_3 \frac{[E][S_1][S_2]}{K_1 K_2} \stackrel{(5)}{\Rightarrow} r = \frac{k_3 [S_1][S_2]}{K_1 K_2} \cdot \frac{E_0}{1 + \frac{[S_1]}{K_1} + \frac{[S_1][S_2]}{K_1 K_2}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow r_p = \frac{\frac{k_3}{K_1 K_2} \cdot E_0 [S_1][S_2]}{1 + \frac{[S_1]}{K_1} + \frac{[S_1][S_2]}{K_1 K_2}} \quad (6)$$

(β) Αν $S_{20} \gg S_{10}$ τότε μπορούμε να θεωρήσουμε ότι η μεταβολή του $[S_2]$ είναι αμελητέα. Δηλ. $[S_2] \approx S_{20}$.

$$(6) \Rightarrow r = \frac{\frac{k_3}{K_1 K_2} \cdot E_0 S_{20} [S_1]}{1 + \frac{[S_1]}{K_1} + \frac{[S_1] S_{20}}{K_1 K_2}} \Rightarrow r = \frac{\frac{k_3}{K_1 K_2} E_0 S_{20} [S_1]}{1 + \frac{K_2 [S_1] + [S_1] S_{20}}{K_1 K_2}}$$

$$\Rightarrow r = \frac{k_3}{k_1 k_2} \epsilon_0 s_{20} [S_1] \cdot \frac{k_2 + s_{20}}{k_1 k_2} \Rightarrow r = \frac{k_3}{k_1 k_2} \frac{\epsilon_0 s_{20} [S_1]}{\frac{k_2 + s_{20}}{k_1 k_2}}$$

$$r = \frac{k_3 \epsilon_0 s_{20} [S_1]}{k_1 k_2 / (k_2 + s_{20}) + [S_1]}$$

$$\Rightarrow r = \frac{k_3 s_{20} \epsilon_0 \cdot s_{20} [S_1]}{k_2 + s_{20}} \quad (7)$$

$$\frac{k_2 k_1}{s_{20} + k_2} + [S_1]$$

ως νόμος Michaelis - Menten:

$$r = \frac{r_{\max} [S]}{K_m + [S]}$$

$$\text{όπου } r_{\max} = \frac{k_3 s_{20} \epsilon_0}{k_2 + s_{20}}$$

$$K_m = \frac{k_1 k_2}{s_{20} + k_2}$$

18) Το ισοζύγιο μαζών του ενζύμου: $\epsilon_0 = [E] + [ES_1] + [ES_1 S_2] + [ES_1 I] \quad (8)$

$$K_I = \frac{k_{-1}}{k_1} = \frac{[ES_1][I]}{[ES_1 I]} \Rightarrow [ES_1 I] = \frac{[ES_1][I]}{K_I} \quad (9)$$

$$(8) \Rightarrow \epsilon_0 = [E] + \frac{[E][S_1]}{k_1} + \frac{[E][S_1][S_2]}{k_1 k_2} + \frac{[ES_1][I]}{K_I} \quad \begin{matrix} [ES_1] = \frac{[E][S_1]}{k_1} \end{matrix}$$

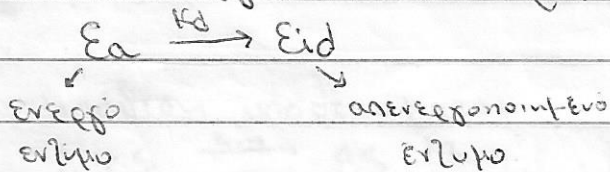
$$\Rightarrow \epsilon_0 = [E] + \frac{[E][S_1]}{k_1} + \frac{[E][S_1][S_2]}{k_1 k_2} + \frac{[E][S_1][I]}{k_1 K_I}$$

$$\Rightarrow [E] = \frac{\epsilon_0}{1 + \frac{[S_1]}{k_1} + \frac{[S_1][S_2]}{k_1 k_2} + \frac{[S_1][I]}{k_1 K_I}} \quad (10)$$

$$r = k_3 [ES_1 S_2] = k_3 \frac{[E][S_1][S_2]}{k_1 k_2} \quad (10) \Rightarrow$$

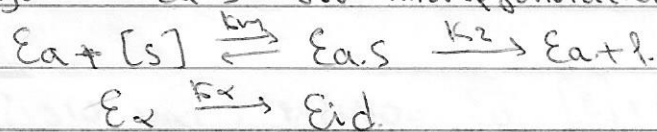
$$r = \frac{k_3 \epsilon_0 [S_1][S_2]}{k_1 k_2 \left(1 + \frac{[S_1]}{k_1} + \frac{[S_1][S_2]}{k_1 k_2} + \frac{[S_1][I]}{k_1 K_I} \right)}$$

μικροί ανενεργοί ενζύμοι.



Η συχένωση του ενεργού ενζύμου μεταβάλλεται αποθωρική μικροί
 1^η τάξη $[E_a] = [E_a]_0 e^{-k_d \cdot t}$

Παρουσία υποστρώματος το ενεργό ένζυμο που βρίσκεται στη μορφή
 συμπλοκω $E_a \cdot S$ δεν ανενεργοποιείται. Θα έχουμε τις εξής αντιδράσεις:



Ο ρυθμός ανενεργοποίησης του ενζύμου (1^η τάξη) $\frac{d[E_{atot}]}{dt} = -k_d [E_a] \quad (1)$

ο ρυθμός παραγωγής του προϊόντος: $r = k_2 [E_a \cdot S]$

$$k_m = \frac{[E_a][S]}{[E_a \cdot S]} \Rightarrow [E_a \cdot S] = \frac{[E_a][S]}{k_m} \quad (2)$$

$$[E_{a,tot}] = [E_a] + [E_a \cdot S] \Rightarrow [E_a] = [E_{a,tot}] - [E_a \cdot S] \quad (3)$$

$$(2) \Rightarrow [E_a \cdot S] = \frac{[E_{a,tot}] - [E_a \cdot S][S]}{k_m} \Rightarrow [E_a \cdot S] = \frac{[E_{a,tot}][S]}{k_m + [S]} \quad (4)$$

$$(1) \Rightarrow \frac{d[E_{a,tot}]}{dt} = -k_d ([E_{a,tot}] - [E_a \cdot S]) \quad (4) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{d[E_{a,tot}]}{dt} = -k_d \left([E_{a,tot}] - \frac{[E_{a,tot}][S]}{k_m + [S]} \right) = \frac{-k_d [E_{a,tot}] k_m}{k_m + [S]}$$

$$\Rightarrow \frac{d[E_{a,tot}]}{dt} = \frac{-k_d [E_{a,tot}]}{1 + \frac{[S]}{k_m}}$$

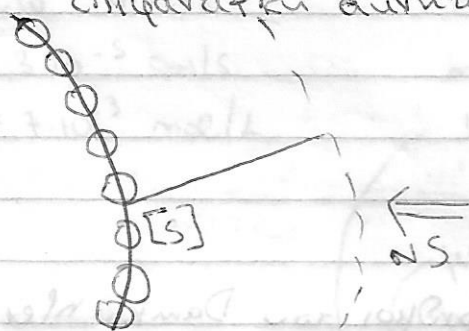
με αρχική συνθήκη $[E_{a,tot}] = E_0$.

παρουσία υποστρώματος ο ρυθμός ανενεργοποίησης
 μειώνεται.

ΤΧΒΔ 6/12/21

Επιφανειακή αλληλοποίηση ενζύμων

Διάγραμμα [Sb]



Ο ρυθμός διάχυσης, N_S του υποστρώματος από το διάγραμμα στην επιφάνεια του υμνου υποστήριξης στο οποίο είναι αλληλοποιημένο το ένζυμο:

$$N_S = K_S ([S_0] - [S]) \quad \left[\frac{ml}{m^2 s} \right]$$

όπου $[S_0]$: η συγκεντρώση του υποστρώματος στο διάγραμμα

$[S]$: η συγκεντρώση του υποστρώματος στην επιφάνεια του υμνου υποστήριξης.

K_S : ο συντελεστής μεταφοράς μάζας

Ρυθμός διάχυσης = ρυθμός της αντίδρασης ανά μονάδα επιφάνειας του υμνου υποστήριξης:

$$N_S = r \stackrel{(1)}{=} K_S ([S_0] - [S]) = \frac{r'_{max} [S]}{K_m + [S]} \quad (1)$$

όπου $r'_{max} = K_2 E_0$ ο μέγιστος ρυθμός της αντίδρασης

$$\left[\frac{ml}{m^2 s} \right]$$

E_0 = η επιφανειακή συγκεντρώση του ενζύμου $\left[\frac{mol}{m^2} \right]$

Ορίζουμε τις εξής αδιάστατες μεταβλητές:

$$x = \frac{[S]}{[S_b]} \quad (2)$$

$$K = \frac{K_m}{[S_b]} \quad (3)$$

$$Da = \frac{r'_{max}}{K_S [S_b]} \quad (4)$$

$$r_m = K [S_b]$$

$$(1) \Rightarrow K_S \left(1 - \frac{[S]}{[S_b]} \right) = \frac{r'_{max} [S] / [S_b]}{K_m + [S]} \stackrel{(2)}{\Rightarrow} K_S (1-x) = \frac{r'_{max} \cdot x}{K_m + [S]} \stackrel{(3)}{\Rightarrow} \stackrel{(2)}{[S] = x [S_b]} \Rightarrow$$

$$(1-x) = \frac{r'_{max} \cdot x}{K_S [K [S_b] + x [S_b]]} \Rightarrow (1-x) = \frac{r'_{max} \cdot x}{K_S [S_b] (K + x)}$$

$$\Rightarrow 1-x = \frac{Da \cdot x}{K + x} \quad (5)$$

$$r' = K_s ([S_b] - [S]) \xrightarrow{(2)} r' = K_s ([S_b] - x [S_b]) \Rightarrow r' = K_s [S_b] (1-x) \xrightarrow{(6)} \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{s}} \right]$$

η συνολική του υγρού ποσότητα

η επιφάνεια του υγρού ποσότητας

$$r = r' \rho_b \cdot a \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \text{s}} \right]$$

$$\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{s}} \right] \left[\frac{\text{g support}}{\text{m}^3} \right] \left[\frac{\text{m}^2}{\text{g support}} \right]$$

Η αδιαστατη ποσότητα Da ονομάζεται αριθμός του Damköhler και η φυσική του ερμηνεία είναι:

$Da = \frac{\text{ο μέγιστος ρυθμός της αντίδρασης}}{\text{ο μέγιστος ρυθμός της μεταφοράς μάζας}} = \frac{r'_{\max}}{K_s [S_b] - 0}$

→ Αν $Da \ll 1 \Rightarrow r'_{\max} \ll K_s [S_b]$ και γράφει ότι το σύστημα βρίσκεται υπό κινητικό έλεγχο.

Σε αυτή τη περίπτωση: $[S] \approx [S_b] \quad (x=1)$ και ο ρυθμός της αντίδρασης: $r' = \frac{r'_{\max} [S_b]}{K_m + [S_b]}$

→ Αν $Da \gg 1 \Rightarrow r'_{\max} \gg K_s [S_b]$ και γράφει ότι το σύστημα βρίσκεται υπό έλεγχο διάχυσης.

Σε αυτή τη περίπτωση $[S] \approx 0$ και ο ρυθμός της αντίδρασης: $r' = K_s [S_b]$. Εσωτερική ανισορροπία ενζύμου.

Πρέπει να γράψουμε υποσημείας με την εσωτερική διάχυση.

Ορίζουμε τον αριθμό Biot: $Bi = \frac{K_s \cdot R}{Deff}$ R : ο ραδιός κατά το οποίο γίνεται η μεταφορά.

που K_s : ο αντεγείστος μεταφοράς μάζας.

$Deff$: ο αντεγείστος μεταφοράς μάζας της εσωτερικής διάχυσης.

① $\frac{dx}{dt} = -k_1 x + k_2 (1-x) \Rightarrow \frac{dx}{dt} = -k_1 x + k_2 - k_2 x \Rightarrow \frac{dx}{dt} = -k_1 x - k_2 x + k_2 \Rightarrow \frac{dx}{dt} = -(k_1 + k_2)x + k_2$

② $\frac{dx}{dt} = -k_1 x + k_2 (1-x) \Rightarrow \frac{dx}{dt} = -k_1 x + k_2 - k_2 x \Rightarrow \frac{dx}{dt} = -k_1 x - k_2 x + k_2 \Rightarrow \frac{dx}{dt} = -(k_1 + k_2)x + k_2$

③ $\frac{dx}{dt} = -k_1 x + k_2 (1-x) \Rightarrow \frac{dx}{dt} = -k_1 x + k_2 - k_2 x \Rightarrow \frac{dx}{dt} = -k_1 x - k_2 x + k_2 \Rightarrow \frac{dx}{dt} = -(k_1 + k_2)x + k_2$

④ $\frac{dx}{dt} = -k_1 x + k_2 (1-x) \Rightarrow \frac{dx}{dt} = -k_1 x + k_2 - k_2 x \Rightarrow \frac{dx}{dt} = -k_1 x - k_2 x + k_2 \Rightarrow \frac{dx}{dt} = -(k_1 + k_2)x + k_2$

⑤ $\frac{dx}{dt} = -k_1 x + k_2 (1-x) \Rightarrow \frac{dx}{dt} = -k_1 x + k_2 - k_2 x \Rightarrow \frac{dx}{dt} = -k_1 x - k_2 x + k_2 \Rightarrow \frac{dx}{dt} = -(k_1 + k_2)x + k_2$

⑥ $\frac{dx}{dt} = -k_1 x + k_2 (1-x) \Rightarrow \frac{dx}{dt} = -k_1 x + k_2 - k_2 x \Rightarrow \frac{dx}{dt} = -k_1 x - k_2 x + k_2 \Rightarrow \frac{dx}{dt} = -(k_1 + k_2)x + k_2$

⑦ $\frac{dx}{dt} = -k_1 x + k_2 (1-x) \Rightarrow \frac{dx}{dt} = -k_1 x + k_2 - k_2 x \Rightarrow \frac{dx}{dt} = -k_1 x - k_2 x + k_2 \Rightarrow \frac{dx}{dt} = -(k_1 + k_2)x + k_2$

⑧ $\frac{dx}{dt} = -k_1 x + k_2 (1-x) \Rightarrow \frac{dx}{dt} = -k_1 x + k_2 - k_2 x \Rightarrow \frac{dx}{dt} = -k_1 x - k_2 x + k_2 \Rightarrow \frac{dx}{dt} = -(k_1 + k_2)x + k_2$

⑨ $\frac{dx}{dt} = -k_1 x + k_2 (1-x) \Rightarrow \frac{dx}{dt} = -k_1 x + k_2 - k_2 x \Rightarrow \frac{dx}{dt} = -k_1 x - k_2 x + k_2 \Rightarrow \frac{dx}{dt} = -(k_1 + k_2)x + k_2$

⑩ $\frac{dx}{dt} = -k_1 x + k_2 (1-x) \Rightarrow \frac{dx}{dt} = -k_1 x + k_2 - k_2 x \Rightarrow \frac{dx}{dt} = -k_1 x - k_2 x + k_2 \Rightarrow \frac{dx}{dt} = -(k_1 + k_2)x + k_2$

Ασκηση 8,6

$$K_M = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$K_S = 4,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm/s}$$

$$[S_b] = 7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

ποσότητα ανιχνεύσιμου ενζύμου

στην επιφάνεια του υγρού αναδευτήρα:

$$1 \cdot 10^{-4} \text{ mg enzyme}$$

$$\text{cm}^2 \text{ support}$$

μέγιστος ποσός ανιδήσεων ανά μονάδα

$$\text{μάζας ενζύμου: } 6 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

$$\text{5 mg enzyme}$$

$$r'_{\max} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mg enzyme} \cdot 6 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

$$\text{cm}^2 \text{ support}$$

$$\text{5 mg enzyme}$$

$$\Rightarrow r'_{\max} = 6 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{cm}^2}$$

$$0 \text{ ποσός της ανιδήσεως} \Rightarrow r' = K_S ([S_b] - [S]) = \frac{r'_{\max} [S]}{K_M + [S]} \Rightarrow$$

$$K_S [S_b] - K_S [S] = \frac{r'_{\max} [S]}{K_M + [S]} \Rightarrow \dots \Rightarrow$$

$$K_S [S]^2 + (r'_{\max} - K_S [S_b] + K_S K_M) [S] - K_S [S_b] K_M = 0 \Rightarrow$$

$$4,3 \cdot 10^{-5} [S]^2 + 38,5 \cdot 10^{-11} [S] - 60,2 \cdot 10^{-17} = 0$$

$$\Delta = (38,5 \cdot 10^{-11})^2 - 4 \cdot 3 \cdot 10^{-5} \cdot 60,2 \cdot 10^{-17} = 2517,69 \cdot 10^{-22}$$

$$[S] = \frac{-38,5 \cdot 10^{-11} \pm \sqrt{2517,69 \cdot 10^{-22}}}{2 \cdot 4,3 \cdot 10^{-5}} \quad \left\{ \begin{array}{l} [S] = 1,357 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \\ [S] < 0 \text{ απορρ.} \end{array} \right.$$

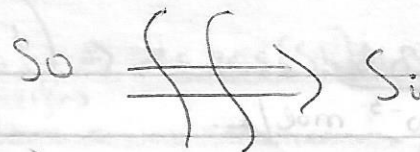
$$0 \text{ ποσός της ανιδήσεως: } r' = K_S ([S_b] - [S]) \Rightarrow$$

$$r' = 4,3 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}}{\text{s}} \left(7 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{10^3 \text{ cm}^3} - 1,357 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \right) \Rightarrow$$

$$r' = 2,426 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{cm}^2}$$

μεμβράνη

Μεταφορά ουσιών μέσω μεμβράνης:



(1) Παθητική διάχυση

ο ρυθμός μεταφοράς μάζας: $N_S = K_S (S_o - S_i) \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{s}}$

(2) Διάχυση με διευκόλυνση: $N_S = N_{S, \max} \left[\frac{S_o}{K_{ST} + S_o} - \frac{S_i}{K_{ST} + S_i} \right]$

$S_o > S_i$: η μεταφορά γίνεται από το εξωτερικό σε εσωτερικό χώρο

$S_i > S_o$: -||- -||- -||- εσωτερικό στο εξωτερικό.

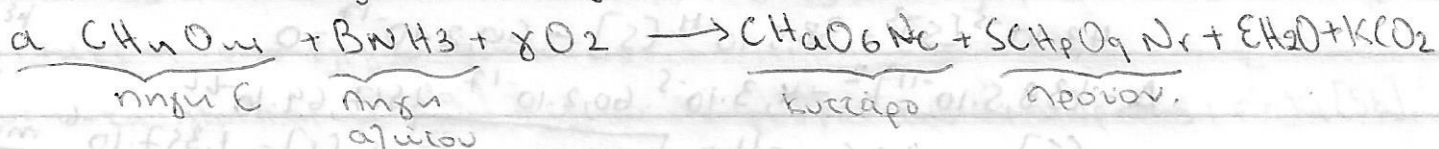
(3) Ενέργεια μεταφοράς: $N_S = N_{S, \max} \cdot \frac{S_o}{K_{ST} + S_o}$

πρέπει να καταναλωθεί ενέργεια μέχρι να φτάσει η θερμοκρασία στο εσωτερικό

$$\Delta G = RT \cdot \ln \frac{S_i}{S_o}$$

(4) Μεταφορά με χημική μεταφορά

Στοιχειώμετα αντίστροφα μικροοργανισμών:



Τα ατομικά ισοζύγια για τα βασικά στοιχεία:

C: $a = 14\delta + k$

H: $a n + 3b = a + b p + 2e$

O: $a m + 2\gamma = b + q\delta + e + 2k$

N: $b = c + r\delta$

Για να αντιπροσωπεύει τα στοιχειώμετα της υποκαίνης αντίστροφης χρησιμοποιούμε τα Συντελεστές Ανόδου.

1. $\gamma_{x/s}$: ποσοτική παραγωγή βιομάζας $= \frac{\Delta X^*}{\Delta S} = \frac{\Delta X / \Delta t}{\Delta S / \Delta t} = \frac{r_x}{r_s} \Rightarrow$
ποσοτική καταμερισμένη υποστρώματος

$$\Rightarrow r_s = \frac{r_x}{\gamma_{x/s}}$$

* θηκεν $\gamma_{x/s} > 0$ και θηκεν $x > x_0$ $\rightarrow \frac{\Delta x}{\Delta s} = \frac{x - x_0}{s_0 - s}$

Το $r_{x/s}$ δεν παραμένει σταθερό γιατί:

Ένα μέρος του υποστρώματος χρησιμοποιείται για (α) συντήρηση των μικροοργανισμών, για (β) βιοσύνθεση νέων κυττάρων και παραγωγή μεταβολικών προϊόντων και (γ) για την παραγωγή ενέργειας

$$\Delta S = \Delta S_{\text{biomass}} + \Delta S_{\text{biosynthesis}} + \Delta S_{\text{growth-energy}} + \Delta S_{\text{maintenance energy}}$$

Άλλοι συντελεστές:

$$2) r_p/s = \frac{\Delta p}{\Delta s} = \frac{p - p_0}{s_0 - s} = \frac{\Delta p / \Delta t}{\Delta s / \Delta t} = \frac{r_p}{r_s}$$

$$\Rightarrow r_p = r_s r_{p/s}$$

$$3) r_{x/o} = \frac{\Delta x}{\Delta m_{O_2}} = \frac{x - x_0}{m_{O_2,0} - m_{O_2}} = \frac{\Delta x / \Delta t}{\Delta m_{O_2} / \Delta t} = \frac{r_x}{r_{O_2}} \Rightarrow r_{O_2} = \frac{r_x}{r_{x/o}}$$

$$4) r_{x/ATP} = \frac{\text{ποσότητα παραγόμενου βιομάζας}}{\text{ποσότητα μεταβολισμού ATP}} = \frac{\Delta x}{\Delta(ATP)} = \frac{\Delta x / \Delta t}{\Delta(ATP) / \Delta t} = \frac{r_x}{r_{ATP}}$$

Οπου ATP: τριφωσφορική αδενosίνη που δια χρησιμοποιείται για τη μεταφορά ενέργειας σε οποιαδήποτε μέρος του κυττάρου
 → αποτελεί το ενεργειακό νόμισμα του κυττάρου.

παράδειγμα 8,1

Οι 3 πρώτες αντιδράσεις είναι σε ισορροπία:

$$K_1: \frac{K-1}{K_1} = \frac{[E][S]}{[ES]} \Rightarrow [ES] = \frac{[E][S]}{K_1} \quad (1)$$

$$K_2: \frac{K-2}{K_2} = \frac{[ES]}{[EP_1]} \Rightarrow [EP_1] = \frac{[ES]}{K_2} = \frac{[E][S]}{K_1 K_2} \quad (2)$$

$$K_3: \frac{K-3}{K_3} = \frac{[EP_1]}{[EP_2]} \Rightarrow [EP_2] = \frac{[EP_1]}{K_3} = \frac{[E][S]}{K_1 K_2 K_3} \quad (3)$$

Από το ισοζύγιο μαζας του ενζύμου: $E_0 = [E] + [ES] + [EP_1] + [EP_2]$

(a) $\begin{matrix} (1) \\ (2) \\ (3) \end{matrix} \Rightarrow E_0 = [E] + \frac{[E][S]}{K_1} + \frac{[E][S]}{K_1 K_2} + \frac{[E][S]}{K_1 K_2 K_3} \Rightarrow$

$$E_0 = [E] \left(1 + \frac{[S]}{K_1} + \frac{[S]}{K_1 K_2} + \frac{[S]}{K_1 K_2 K_3} \right) \Rightarrow$$

$$[E] = \left(\frac{E_0}{1 + [S] \left(\frac{1}{K_1} + \frac{1}{K_1 K_2} + \frac{1}{K_1 K_2 K_3} \right)} \right) \Rightarrow [E] = \frac{E_0}{1 + [S] \cdot \frac{K_2 K_3 + K_3 + 1}{K_1 K_2 K_3}}$$

$$[E] = \frac{E_0 \cdot K_1 K_2 K_3}{K_1 K_2 K_3 + [S] (K_2 K_3 + K_3 + 1)} \Rightarrow [E] = \frac{E_0 \cdot K_1 K_2 K_3}{1 + K_3 + K_2 K_3 + \frac{K_1 K_2 K_3}{[S]}}$$

$$r_p = K [EP_2] \Rightarrow r_p = \frac{K [E][S]}{K_1 K_2 K_3} \Rightarrow$$

$$r_p = \frac{K [S]}{K_1 K_2 K_3} \cdot \frac{E_0 \cdot K_1 K_2 K_3}{1 + K_3 + K_2 K_3 + \frac{K_1 K_2 K_3}{[S]}} \Rightarrow r_p = \frac{K E_0 [S]}{1 + K_3 + K_2 K_3 + \frac{K_1 K_2 K_3}{[S]}}$$

(b) $r_{max} [S] \Rightarrow r_{max} = \frac{K E_0}{1 + K_3 + K_2 K_3} \quad K_M = \frac{K_1 K_2 K_3}{1 + K_3 + K_2 K_3}$

πρδ. 8,2

$$r_{max} \times t = S_0 - [S] + k_m \ln S_0 \quad (1)$$

$$k_m = 0,01 \text{ mol/l}$$

$$S_0 = 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$t = 4 \text{ min}$ έχει ανυδαρά 10% του S_0 .

$$(a) \text{ Για } 10\% S_0 \Rightarrow [S] = 0,9 \cdot S_0$$

$$\Rightarrow [S] = 0,9 \cdot 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$r_{max} = \frac{S_0 - [S] + k_m \ln S_0}{t}$$

$$\Rightarrow r_{max} = 2,719 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$(b) 80\% \text{ του } S_0 \Rightarrow [S] = 0,2 \cdot S_0$$

$$[S] = 0,68 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$(1) \Rightarrow t = 60 \text{ min}$$

Παραδειχιά 8,3

$$\text{Πρώτη ανυδαρά σε ισορροπία: } K_1 = \frac{K-1}{K_1} = \frac{[E][S]}{[ES_1]} = [ES_1] = \frac{[E][S]}{K_1} \quad (1)$$

$$(a) \text{ Ισοζύγιο ενζύμων: } E_0 = [ES_1] + [ES_2] + [E] \quad (2)$$

$$r_p = \frac{d[P]}{dt} = K_3 [ES_2] \quad (3)$$

Ο ογκος πυθκος παραγωγής των $[ES_1]$ και $[ES_2]$

$$\frac{d[ES_1]}{dt} = K_1 [E][S] - K_{-1} [ES_1] - K_2 [ES_1] \quad (4)$$

$$\frac{d[ES_2]}{dt} = K_2 [ES_1] - K_3 [ES_2] \quad (5)$$

Εφόσον έχουμε γεωδρονική συνθήκη για τα $[ES_1]$ και $[ES_2]$:

$$\frac{d[ES_1]}{dt} = 0 \quad \text{και} \quad \frac{d[ES_2]}{dt} = 0$$

$$(5) \Rightarrow 0 = K_2 [ES_1] - K_3 [ES_2] \Rightarrow [ES_2] = \frac{K_2}{K_3} [ES_1]$$

$$(4) \Rightarrow 0 = K_1 [E][S] - K_{-1} - K_2 [ES_1] \Rightarrow [ES_1] = \frac{K_1 [E][S]}{K_{-1} + K_2} \quad (7)$$

$$⑥ \xrightarrow{⑦} [ES_2] = \frac{k_2}{k_3} \cdot \frac{k_1 [E][S]}{k_1 + k_2} \quad ⑧$$

$$② \Rightarrow E_0 = [E] + [ES_1] + [ES_2] + [E] \xrightarrow{⑦, ⑧} E_0 = \frac{k_1 [E][S]}{k_1 + k_2} + \frac{k_1}{k_3} \cdot \frac{k_1 [E][S]}{k_1 + k_2} + [E]$$

$$\Rightarrow [E] = \frac{E_0}{1 + \frac{k_1}{k_1 + k_2} \left(1 + \frac{k_2}{k_3}\right) [S]} \quad ⑨$$

$$⑧ \xrightarrow{⑨} [ES_2] = \frac{k_2}{k_3} \cdot \frac{k_1 [S]}{k_1 + k_2} \cdot \frac{E_0}{1 + \frac{k_1}{k_1 + k_2} \left(1 + \frac{k_2}{k_3}\right) [S]}$$

$$\Rightarrow [ES_2] = \frac{k_2 k_1}{k_3 (k_1 + k_2)} \cdot [S] [E_0] \cdot \left\{ \frac{1}{1 + \frac{k_1}{k_1 + k_2} \cdot \frac{k_3 + k_2}{k_3} [S]} \right\}$$

$$\Rightarrow [ES_2] = \frac{k_2}{k_3 + k_2} E_0 [S] \quad ⑩$$

$$\frac{k_3 (k_1 + k_2)}{k_1 (k_3 + k_2)} + [S] \rightarrow K_M$$

$$(b) \quad r_p = k_3 [ES_2]$$

$$r = \frac{r_{max} [E] S}{K_M + [S]}$$

παράδειγμα 8,5

$$(a) \quad K_1 = \frac{k_{-1}}{k_1} = \frac{[E][S_1]}{[ES_1]} \Rightarrow [ES_1] = \frac{[E][S_1]}{K_1} \quad ①$$

$$K_2 = \frac{k_{-2}}{k_2} = \frac{[ES_1][S_2]}{[ES_1S_2]} \Rightarrow [ES_1S_2] = \frac{[ES_1][S_2]}{K_2} = \frac{[E][S_1][S_2]}{K_1 K_2} \quad ②$$

Συνολικό αριθμό ενζύμων: $E_0 = [E] + [ES_1] + [ES_1S_2] \Rightarrow [ES_1S_2] = \frac{[E][S_1][S_2]}{K_1 K_2} \quad ④$

$$③ \xrightarrow{④} E_0 = [E] + \frac{[E][S_1][S_2]}{K_1 K_2} + \frac{[E][S_1]}{K_1}$$

$$\Rightarrow [E] = \frac{E_0}{1 + \frac{[S_1]}{K_1} + \frac{[S_1][S_2]}{K_1 K_2}}$$

$$r = k_3 \frac{[E][S_1][S_2]}{K_1 K_2} \Rightarrow r = \frac{k_3 [S_1][S_2]}{K_1 K_2} \cdot \frac{E_0}{1 + \frac{[S_1]}{K_1} + \frac{[S_1][S_2]}{K_1 K_2}}$$

(β) Αν $S_{2O} \gg S_{1O}$ τότε $[S_2]$ είναι αμελητέα
 Διότι $[S_2] \approx S_{2O}$.

(γ) Ισοζύγιο πόρων ενόχλου: $E_0 = [E] + [ES_1] + [ES_1S_2] + [ES_1I]$

$$K_I = \frac{K_{I1}}{K_{I1} - 1} = \frac{[ES_1][I]}{[ES_1I]} = \frac{[ES_1][I]}{K_I} = [ES_1I]$$

πρδ. 8,6.

$$r_{max} = 6 \cdot 10^{-6} \text{ mol} / (\text{s} \cdot \text{mg})$$

$$\frac{1 \cdot 10^{-4} \text{ mg}}{\text{cm}^2}$$

$$K_M = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$K_S = 4,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm/s}$$

$$[S_B] = 7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$r'_{max} = 6 \cdot 10^{-6} \cdot 10^{-4} \Rightarrow r'_{max} = 6 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{cm}^2}$$

→ ποσότητα του ενόχλου που είναι αντιστοιχισμένη

$$\text{Ποσος αντιστοιχισμ: } r' = K_S ([S_B] - [S]) = \frac{r'_{max} [S]}{K_M + [S]} \Rightarrow$$

Βρίσκω το $[S] = \dots$

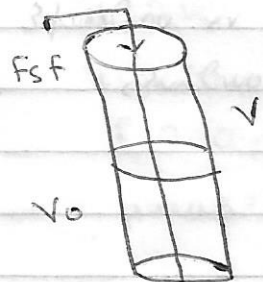
$$\Rightarrow [S] = 1,357 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$$

και έτσι βρίσκω και το r' το οποίο είναι ο ποσος της αντιστοιχισμ.

TXBΔ 14/12/21.

(220) αριθμός 24 + 19203 = 20 + 15892221

Άσκηση 10,2



$$V_0 = 10 \text{ L}$$

$$F = 10 \text{ L/h}$$

$$S_0 = 10 \text{ g/L}$$

$$D = 0,4 \text{ h}^{-1}$$

$$x = 0,1 \text{ g/L}$$

$$V = ?$$

$$S_f = 20 \text{ g/L}$$

$$\mu_{\max} = 0,5 \text{ h}^{-1}$$

$$K_s = 0,1 \text{ g/L}$$

$$Y_{x/s}^{\text{app}} = 0,3$$

$$(a) D = \frac{F}{V} \Rightarrow V = \frac{F}{D}$$

$$\Rightarrow V = \frac{10 \text{ L/h}}{0,4 \text{ h}^{-1}} \Rightarrow V = 25 \text{ L}$$

$$(b) V = V_0 + F \cdot t \Rightarrow t = \frac{V - V_0}{F} \Rightarrow t = \frac{25 \text{ L} - 10 \text{ L}}{10 \text{ L/h}} \Rightarrow t = 1,5 \text{ h}$$

Ερωτών η συσχέτιση του υποστρώματος με τα στον αριθμό είναι διαφανής του με 11 g/L δηλ. $S^{sp} = 11 \text{ g/L}$ συμπίπτει με τον $\mu_{\max}$ είναι σταθερό 100 με μ^{sp} .

$$\text{Κινητική του Monod: } \mu^{sp} = \frac{\mu_{\max} \cdot S^{sp}}{K_s + S^{sp}} \Rightarrow \mu^{sp} = \frac{0,5 \text{ h}^{-1} \cdot 11 \text{ g/L}}{0,1 \text{ g/L} + 11 \text{ g/L}}$$

$$\text{απ} \mu^{sp} = 0,435 \text{ h}^{-1}$$

$$\text{απ} x(t) = \frac{x_0 e^{\mu^{sp} t}}{1 - b \cdot x_0 (1 - e^{\mu^{sp} t})} \quad (1)$$

$$\text{οπου } b = \frac{L}{Y_{x/s} (S_f + S^{sp})} = \frac{L}{0,3 (20 \text{ g/L} - 11 \text{ g/L})} \Rightarrow b = 0,37 \text{ g/L}$$

$$(1) \Rightarrow x(t) = 0,1 \text{ g/L} \frac{e^{0,435 \text{ h}^{-1} \cdot 1,5 \text{ h}}}{1 - 0,37 \text{ g/L} (20 \text{ g/L} - 0,1 \text{ g/L} (1 - e^{0,435 \text{ h}^{-1} \cdot 1,5 \text{ h}}))}$$

$$\text{απ} x(t) = 0,149 \text{ g/L}$$

Λειτουργεί σε γειωμένες συνθήκες (QSS)

Αν η συσχέτιση της βιομάζας και του υποστρώματος είναι σταθερή και
έτσι με μία επιθυμητή τιμή $x(t) = x^{qss}$ και $s(t) = s^{qss}$ μπορούμε να υποθέσουμε
ότι ο αναδραστικός υπεδιαγωνισμός έχει γετωθεί σε μονίμες συνθήκες.

Το ισοζύγιο μάζας γράφεται:

$$\frac{dx}{dt} = 0 \Rightarrow (\mu - D) x = 0 \Rightarrow (\mu^{qss} - D) x^{qss} \Rightarrow D = \mu^{qss}$$

$$\frac{ds}{dt} = 0 \Rightarrow (sf - s^{qss}) - D - q_s - x^{qss} = 0$$
$$sf = s^{qss} + q_s \cdot x^{qss} \quad \text{①}$$
$$D = \mu^{qss}$$

$$sf = s^{qss} + \frac{q_s^{qss}}{\mu^{qss}} \cdot x^{qss}$$

Από τον επιθυμητό ρυθμό ανάπτυξης της βιομάζας (μ^{qss}) υπολογίζω τον
ρυθμό αραιώσεων D που πρέπει να χρησιμοποιείται.

Εάν συνεχώς με βάση την επιθυμητή συσχέτιση της βιομάζας, x^{qss} , βρίσκουμε
την αναγκαία συσχέτιση υποστρώματος sf , που πρέπει να χρησιμοποιούμε
για το προϊόν $\frac{dp}{dt} = 0 \Rightarrow q_p \cdot p^{qss} - x^{qss} \cdot p^{qss} \cdot D = 0 \Rightarrow$

$$p_i^{qss} = \frac{q_p^{qss} \cdot p^{qss} \cdot x^{qss}}{D} \quad \text{①} \Rightarrow \boxed{p^{qss} = \frac{q_p^{qss} \cdot x^{qss}}{\mu^{qss}}} \quad (*)$$

Η μεγιστοποίηση του προϊόντος επιτυγχάνεται.

- (α) Με την μεγιστοποίηση του x^{qss}
- (β) Με την μεγιστοποίηση του q_p^{qss}
- (γ) Με την ελαχιστοποίηση του μ^{qss}

Άσκηση 10,3

$$S_f = 100 \text{ g/L}$$

$$t = 2 \text{ h}$$

$$V = 1000 \text{ ml}$$

$$F = 200 \text{ ml/h}$$

$$\mu_{\max} = 0,3 \text{ h}^{-1}$$

$$K_s = 0,1 \text{ g/L}$$

$$Y_{X/S} = 0,5$$

$$(a) V = V_0 + Ft \Rightarrow V_0 = V - Ft$$

$$V_0 = 1000 \text{ ml} - 200 \frac{\text{ml}}{\text{h}} \cdot 2 \text{ h} \Rightarrow V_0 = 600 \text{ ml}$$

$$(b) \text{ Σε γειωποιημένης συνθήκης } D = \mu^{qss} \quad (1)$$

$$\text{Θεωρούμε τον Monod } \mu^{qss} = \frac{\mu_{\max} \cdot S^{qss}}{K_s + S^{qss}}$$

$$\Rightarrow S^{qss} = \frac{\mu^{qss} \cdot K_s}{\mu_{\max} - \mu^{qss}} \quad (1) \Rightarrow S^{qss} = \frac{D \cdot K_s}{\mu_{\max} - D} \quad (2)$$

$$\text{Οπότε } D = \frac{F}{V} \Rightarrow D = \frac{200 \text{ ml/h}}{1000 \text{ ml}} \Rightarrow D = 0,2 \text{ h}^{-1}$$

$$(2) \Rightarrow S^{qss} = \frac{0,2 \text{ h}^{-1} \cdot 0,1 \text{ g/L}}{0,3 \text{ h}^{-1} - 0,2 \text{ h}^{-1}} \Rightarrow S^{qss} = 0,2 \text{ g/L}$$

$$\text{Σε γειωποιημένης συνθήκης } S_f = S^{qss} + q_s^{qss} \cdot X^{qss}$$

$$S_f \cdot S^{qss} = \frac{q_s^{qss} \cdot X^{qss}}{\mu^{qss}} \quad Y_{X/S}^{qss} = \frac{\mu^{qss}}{q_s^{qss} / S^{qss}}$$

$$S_f = S^{qss} + \frac{X^{qss}}{Y_{X/S}^{qss}}$$

$$\Rightarrow X^{qss} = Y_{X/S}^{qss} (S_f - S^{qss}) = 0,5 (100 - 0,2) \text{ g/L}$$

$$(δ) q_p = 0,3 \text{ h}^{-1}, P_0 = 0. \quad = 49,9 \text{ g/L}$$

$$P^{qss} = \frac{q_p \cdot X^{qss}}{\mu^{qss}} \Rightarrow P^{qss} = \frac{q_p \cdot X^{qss}}{D}$$

$$\Rightarrow P^{qss} = \frac{0,3 \text{ h}^{-1} \cdot 49,9 \text{ g/L}}{0,2 \text{ h}^{-1}} \Rightarrow P^{qss} = 7,485 \text{ g/L}$$

Γενικές Παρατηρήσεις

Μεταβολή όγκου βιοανδραστικής

Αν προσδοκείται την καίτερη με σταθερό ρυθμό αραιώσεως D τότε ο όγκος του βιοανδραστικής αυξάνεται ενδεικτικά

$$\left. \begin{array}{l} \frac{dv}{dt} = f \\ D = \frac{f}{v} \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{dv}{dt} = D \cdot v \Rightarrow \int \frac{dv}{v} = \int D dt \Rightarrow \ln \frac{v}{v_0} = Dt$$

$$v = v_0 \cdot e^{Dt}$$

$$\text{ή } \frac{f}{D} = v_0 e^{Dt} \Rightarrow f(t) = D \cdot v_0 e^{Dt}$$

Ανάπτυξη Βιομάζας:

Ποσό που η συγκεντρώση της βιομάζας είναι σταθερή, $x(t) = x^{qss}$, η συνολική ποσότητα βιομάζας (g) αυξάνεται ενδεικτικά με τον χρόνο

$$x(t) = x^{qss} \cdot v \Rightarrow X(t) = x^{qss} \cdot v = e^{Dt} \Rightarrow x(t) = x_0 e^{Dt}$$

Χρόνιος δίκτυος προσδοκίας:

Η χρονική περίοδος που γίνεται η προσδοκία είναι αναλογία του αεχμού και τζιμού οζμού. Η προσδοκία τζιμνεί σαν ζετινεί ο βιοανδραστικής. Ο ανακαταρκτός χρόνος είναι $v(t) = v_0 e^{Dt}$

$$t_f = \frac{1}{D} \ln \frac{v_f}{v_0} \quad 3 < \frac{v_f}{v_0} < 5$$

Παραγωγισιότητα της διεργασίας

Ορίζεται για παραγωγή βιομάζας

$$\eta_x = \frac{x_f \cdot v_f - x_0 v_0}{v_f \cdot t_{total}} \quad \left[\frac{g - cells}{Lh} \right]$$

και για την παραγωγή προϊόντος

$$\eta_p = \frac{p_f \cdot v_f - p_0 v_0}{v_f \cdot t_{total}} \quad \left[\frac{3 product}{Lh} \right]$$

όπου $t_{total} = t_{anoοτιζώσης} + t_{εγχισηματιζώσης} + t_{προσδοκίας} + t_{τζιγός}$
ζευω-ζιγός τινα οριστικού ανδραστικής.

ΤΧΒΔ 13/12/21.

Προϊόντα μεταβολισμού.

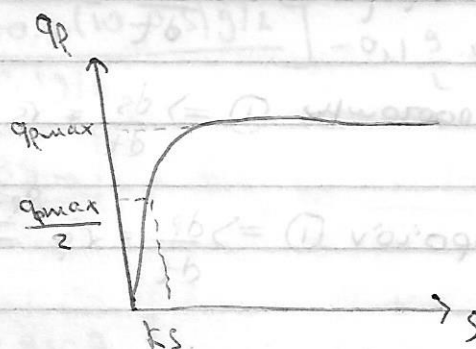
① Προϊόντα πρωτογενούς μεταβολισμού που σχετίζονται με την αυστηρή ανάπτυξη.

$$\left. \begin{array}{l} r_p = \lambda_1 \cdot r_x \\ \text{ορίσθηκε } q_p = \frac{r_p}{x} \end{array} \right\} \Rightarrow q_p x = \lambda_1 \cdot r_x \Rightarrow q_p = \lambda_1 \cdot \frac{r_x}{x} \quad \text{①}$$

για μικρή Monod: $\mu = \frac{\mu_{\max} \cdot S}{K_s + S}$

$$\text{①} \Rightarrow q_p = \lambda_1 \cdot \frac{\mu_{\max} \cdot S}{K_s + S} \Rightarrow q_p = \frac{q_{p\max} \cdot S}{K_s + S}$$

$$\text{όπου } q_{p\max} = \lambda_1 \mu_{\max}$$



② Προϊόντα δευτερογενούς μεταβολισμού μη σχετίζονται με την αυστηρή ανάπτυξη.

$$\left. \begin{array}{l} r_p = \lambda_2 \cdot x \\ q_p = \frac{r_p}{x} \end{array} \right\} \Rightarrow q_p \cdot x = \lambda_2 \cdot x \Rightarrow \boxed{q_p = \lambda_2}$$

→ ο ειδικός ρυθμός

q_p είναι ανάλογος με

τη συγκέντρωση της βιομάζας

Ειδικός ρυθμός q_p είναι σταθερός.

③ Προϊόντα δευτερογενούς μεταβολισμού που σχετίζονται και με τον ρυθμό αυστηρής ανάπτυξης και με την συγκέντρωση της βιομάζας.

$$\left. \begin{array}{l} r_p = \lambda_1 \cdot r_x + \lambda_2 \cdot x \\ q_p = \frac{r_p}{x} \end{array} \right\} \Rightarrow q_p \cdot x = \lambda_1 \cdot r_x + \lambda_2 \cdot x \Rightarrow \boxed{q_p = \lambda_1 \cdot \mu + \lambda_2} \quad \mu = \frac{r_x}{x}$$

Ορίσθηκε τους εξής ειδικούς ρυθμούς ανάπτυξης:

1. Ειδικός ρυθμός ανάπτυξης της βιομάζας $\mu = \frac{r_x}{x}$

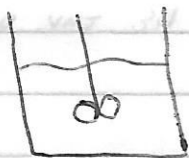
2. Ειδικός ρυθμός παραγωγής υποπροϊόντος: $q_s = -\frac{r_s}{x}$

3. Ειδικός ρυθμός παραγωγής προϊόντος: $q_p = \frac{r_p}{x}$

Ανάλυση και σχεδιασμός βιοανυδρακτιών.

Ⓐ Βιοανυδρακτική διαλείνουτος έρχου (Batch)

$F_{in} = F_{out} = 0$



Θεωρούμε ότι έχουμε ένα ομογενές σύστημα, το οποίο είναι για κάθε στιγμή με το ίδιο ανυδρακτικό:

$$\frac{dN_i}{dt} = r_i V \xrightarrow{C_i = \frac{N_i}{V}} \frac{d(C_i V)}{dt} = r_i V \xrightarrow{V \text{ const}} \frac{dC_i}{dt} = r_i \quad (1)$$

Για τη βιομάζα Ⓚ $\Rightarrow \frac{dx}{dt} = r_x \xrightarrow{\mu = \frac{r_x}{x}} \frac{dx}{dt} = \mu \cdot x \quad (2)$ με $x(0) = x_0$

Για το υποστρώμα Ⓚ $\Rightarrow \frac{ds}{dt} = r_s \xrightarrow{q_s = -\frac{r_s}{x}} \frac{ds}{dt} = -q_s \cdot x \quad (3)$ με $s(0) = s_0$

Για το προϊόν Ⓚ $\Rightarrow \frac{dp}{dt} = r_p \xrightarrow{q_p = \frac{r_p}{x}} \frac{dp}{dt} = q_p \cdot x \quad (4)$ με $p(0) = p_0$

Για τη μικροβιακή ανάπτυξη μπορούμε να θεωρήσουμε μια λογική Monod:

$$\mu = \frac{\mu_{max} \cdot S}{K_s + S} \quad (5)$$

Ⓚ $\Rightarrow \frac{dx}{dt} = \frac{\mu_{max} \cdot S \cdot x}{K_s + S} \quad (6)$ με $x(0) = x_0$

Εχουμε επίσης $Y_{x/s}^{app} = \frac{\mu}{q_s} \quad (7)$

Ⓚ $\Rightarrow \frac{ds}{dt} = -q_s \cdot x \xrightarrow{(7)} \frac{ds}{dt} = -\frac{\mu}{Y_{x/s}^{app}} \quad (8) \Rightarrow \frac{ds}{dt} = -\frac{1}{Y_{x/s}^{app}} \cdot \frac{dx}{dt}$

$$\Rightarrow \frac{ds}{dt} + \frac{1}{Y_{x/s}^{app}} \cdot \frac{dx}{dt} = 0 \Rightarrow Y_{x/s}^{app} ds + dx = 0 \Rightarrow d(Y_{x/s}^{app} S + X) = 0$$

$$\Rightarrow X_t = x_0 + Y_{x/s}^{app} (s_0 - s_t) \quad (9)$$

$\frac{ds}{dt} = -\frac{1}{Y_{x/s}^{app}} \mu x \xrightarrow{(6)} \frac{ds}{dt} = -\frac{1}{Y_{x/s}^{app}} \frac{\mu_{max} \cdot S}{K_s + S} \left(x_0 + Y_{x/s}^{app} (s_0 - s_t) \right) \quad (10)$ με $s(0) = s_0$

Η Ⓚ με ολοκλήρωση:

$$\left[x_0 + Y_{x/s}^{app} (s_0 + K_s) \right] \ln \left[\frac{x_0 + Y_{x/s}^{app} (s_0 - s_t)}{x_0 + Y_{x/s}^{app} s_0} \right] - K_s Y_{x/s}^{app} \ln \frac{s}{s_0} = -\mu_{max} [x_0 + Y_{x/s}^{app} s_0] \cdot t \quad (10)$$

Άσκηση 10,1

$$\mu_{max} = 0,5 \text{ h}^{-1}$$

$$K_S = 0,1 \text{ g/L}$$

$$Y_{X/S}^{app} = 0,3$$

$$X_0 = 0,1 \text{ g/L}$$

$$S_0 = 10 \text{ g/L}$$

$$\mu = 0,417 \text{ h}^{-1}$$

Έστω ότι έχουμε κινητική Monod: $\mu = \frac{\mu_{max} \cdot S}{K_S + S} \Rightarrow$

$$S = \frac{\mu \cdot K_S}{\mu_{max} - \mu} \Rightarrow \boxed{S = 0,5 \text{ g/L}}$$

$$\frac{K_S + S}{K_S + S} \mu = \mu_{max} \cdot S$$

$$(K_S + S) = \frac{\mu_{max} \cdot S}{\mu} = \frac{\mu_{max} \cdot S \cdot t}{\mu}$$

Με αρχική κατάσταση στην 10 $\Rightarrow$

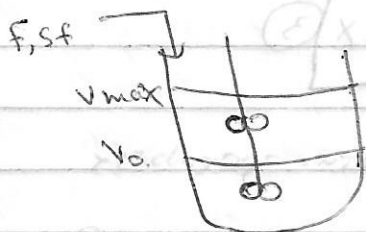
$$\left[0,1 \frac{\text{g}}{\text{L}} + 0,3 \left(10 \frac{\text{g}}{\text{L}} + 0,1 \frac{\text{g}}{\text{L}}\right)\right] \ln \left[\frac{0,1 \frac{\text{g}}{\text{L}} + 0,3 (10 - 0,5) \frac{\text{g}}{\text{L}}}{0,1 \frac{\text{g}}{\text{L}}} \right] - 0,1 \frac{\text{g}}{\text{L}} \cdot 0,3 \ln \frac{0,5 \frac{\text{g}}{\text{L}}}{10 \frac{\text{g}}{\text{L}}}$$

$$= 0,5 \text{ h}^{-1} \left[0,1 \frac{\text{g}}{\text{L}} + 0,3 \cdot 10 \frac{\text{g}}{\text{L}}\right] t \Rightarrow \boxed{t = 6,89 \text{ h}}$$

$$(b) X = X_0 + Y_{X/S}^{app} (S_0 - S) \Rightarrow$$

$$X = 0,1 \frac{\text{g}}{\text{L}} + 0,3 \left(10 \frac{\text{g}}{\text{L}} - 0,5 \frac{\text{g}}{\text{L}}\right) \Rightarrow \boxed{X = 2,95 \frac{\text{g}}{\text{L}}}$$

Β) Βιοανδραστήρας ημίδιχτυνους έργου (Fed-Batch reactor)



στον πιο αργό προοδεύουμε το θάλαμο. αυτό είναι
το πιο μικρό παράδειγμα ο ελάχιστος αριθμός αντισταθμίζων.

Αν f η σχετική παροχή στον βιοανδραστήρα (L/h)

p_f η πυκνότητα (g/L)

Το συνολικό ισχύριο μέγεθος των ανδραστήρων:

$$\frac{d(\text{μπαρ ελασ των ανδραστήρων})}{dt} = p_f \cdot f \Rightarrow \frac{dv}{dt} = p_f \cdot f \Rightarrow$$

$$\frac{d(p \cdot v)}{dt} = p_f \cdot f \stackrel{p=p_f}{=} \boxed{\frac{dv}{dt} = f} \quad (1) \text{ με } v(0) = v_0$$

Αν $f = \text{const.}$ η (1) με ολοκλήρωση: $\int_{v_0}^v dv = \int_0^t f \cdot dt \Rightarrow v - v_0 = f \cdot t \Rightarrow$

$$\boxed{v = v_0 + f \cdot t}$$

Ισχύριο βιομάζας θεωρούμε ότι η συγκέντρωση της βιομάζας στην προέλευσή είναι $X_f = 0$.

εισέρχεται
βγαίνει

$$\frac{d(x \cdot v)}{dt} = 0 - 0 + r_x \cdot v \Rightarrow x \cdot \frac{dv}{dt} + v \frac{dx}{dt} = r_x \cdot v$$

$$\textcircled{1} \Rightarrow x \cdot f + v \cdot \frac{dx}{dt} = r_x \cdot v \Rightarrow \frac{dx}{dt} = r_x - x \cdot \frac{f}{v} \stackrel{q_x = \frac{r_x}{x}}{\Rightarrow}$$

$$\frac{dx}{dt} = \mu \cdot x - \frac{f}{v} \cdot x \Rightarrow \frac{dx}{dt} = \left(\mu - \frac{f}{v} \right) x \Rightarrow \boxed{\frac{dx}{dt} = (\mu - D) x} \textcircled{2}$$

όπου $D = \frac{f}{v} [h^{-1}]$ ποσοστό αποιώσεως

Ισοζύγιο υποστυπιασμού Σειριπταίας ότι η συγκέντρωση του υποστυπιασμού είναι ποσοστό S_f :

$$\frac{d(S \cdot v)}{dt} = S_f \cdot f - 0 + r_s \cdot v \Rightarrow S \cdot \frac{dv}{dt} + v \cdot \frac{dS}{dt} = S_f \cdot f + r_s \cdot v$$

$$\Rightarrow v \cdot \frac{dS}{dt} = S_f \cdot f - S \cdot \frac{dv}{dt} + r_s \cdot v \Rightarrow v \frac{dS}{dt} = S_f \cdot f - S_f \cdot v + r_s \cdot v \Rightarrow$$

$$v \frac{dS}{dt} = (S_f - S) f + r_s \cdot v \stackrel{q_s = \frac{r_s}{x}}{\Rightarrow} v \frac{dS}{dt} = (S_f - S) - q_s \cdot x \cdot v \stackrel{1/v}{\Rightarrow}$$

$$\frac{dS}{dt} = (S_f - S) \frac{f}{v} - q_s \cdot x \Rightarrow \boxed{\frac{dS}{dt} = (S_f - S) D - q_s \cdot x} \textcircled{3}$$

Ισοζύγιο προϊόντος Σειριπταίας ότι η συγκέντρωση προϊόντος είναι $P_F = 0$.

$$\frac{d(P \cdot v)}{dt} = 0 - 0 + r_p \cdot v \Rightarrow P \cdot \frac{dv}{dt} + v \cdot \frac{dP}{dt} = r_p \cdot v \Rightarrow \frac{v dP}{dt} = -P \frac{dv}{dt} + r_p \cdot v \textcircled{1}$$

$$\frac{v dP}{dt} = -P_F + q_p \cdot x \cdot v \Rightarrow \frac{v dP}{dt} = -P_F + q_p \cdot x \cdot v$$

$$\boxed{\frac{dP}{dt} = q_p \cdot x - D P} \textcircled{4}$$

Σταθμισμένη προεξόφληση

Συνδυάζει θεωρείται η υποκαταστή αντιστοίχια να γίνει με σταθερό τον ετήσιο ρυθμό ανάπτυξης και 100 με τις επιδοτήσεις και $\mu = p^{sp}$

Ανέφεραν με την υποκαταστή επιδοτήσεις είδαμε ότι σε όλες τις περιπτώσεις: $\mu = p(s)$. Αυτό οφείλεται ότι αν $\mu = p^{sp}$ = σταθερό τότε και το $S = S^{sp} \Rightarrow \frac{dS}{dt} = 0$

③ $\Rightarrow \frac{dS}{dt} = (S_F - S) \cap -q_s \cdot X \Rightarrow Y_{X/S}^{app} = \frac{\mu^{sp}}{q_s}$

$$0 = (S_F - S^{sp}) \cap \frac{-\mu^{sp}}{Y_{X/S}^{app}} X$$

$\Rightarrow \mu = \frac{K S_F \cdot X}{Y_{X/S}^{app} (S_F - S)}$

② Προσέγγιση θεωρείται με βάση την τιμή του μ που είναι σταθερή

$$q_p \cdot X = \mu \cdot X \Rightarrow q_p = \mu$$

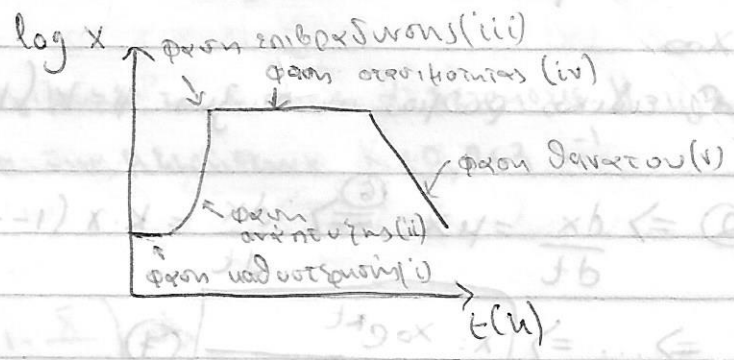
③ Προσέγγιση θεωρείται με βάση την τιμή του μ που είναι σταθερή

$$\left. \begin{aligned} q_p &= \mu \cdot X + \mu \cdot X \\ q_p &= 2\mu \cdot X \end{aligned} \right\} \Rightarrow q_p = 2\mu$$

- Ορισμοί των ελαστικών συντελεστών:
- 1. Ελαστικότητα των τιμών: $\epsilon_p = \frac{p}{X} \cdot \frac{dX}{dp}$
 - 2. Ελαστικότητα των ποσοτήτων: $\epsilon_q = \frac{q}{X} \cdot \frac{dX}{dq}$
 - 3. Ελαστικότητα των επιδοτήσεων: $\epsilon_s = \frac{s}{X} \cdot \frac{dX}{ds}$

Φάσεις μικροβιολογικής ανάπτυξης:

- (i) Φάση της καθυστέρησης
- (ii) Φάση της εκθετικής ανάπτυξης
- (iii) Φάση της επιβράδυνσης
- (iv) Φάση της στασιμότητας
- (v) Φάση θανάτου



Ειδικός ρυθμός ανάπτυξης της βιομάζας $\mu = \frac{r \cdot x}{x} [h^{-1}]$ (1)

όπου r : ο ρυθμός ανάπτυξης της βιομάζας $\left[\frac{g_{biomass}}{L \cdot h} \right]$

x : η συγκεντρώση της βιομάζας $\left[\frac{g_{biomass}}{L} \right]$

$$r \cdot x = \frac{dx}{dt} \Rightarrow \mu \cdot x = \frac{dx}{dt} \quad (2)$$

→ Αν μετράμε το χρόνο από τη στιγμή που ξεκινάει η φάση της καθυστέρησης δηλ. $t_0 = t_{log}$ και $x = x_0$

$$(2) \Rightarrow \int_{x_0}^x \frac{dx}{x} = \int_{t_{log}}^t \mu dt \Rightarrow \ln \frac{x}{x_0} = \mu(t - t_{log}) \Rightarrow x = x_0 e^{\mu(t - t_{log})} \quad (3)$$

→ Αν μετράμε το χρόνο από τη χρονική στιγμή μηδέν, δηλ. $t_0 = 0$ και $x = x_0$.

$$(2) \Rightarrow \int_{x_0}^x \frac{dx}{x} = \int_0^t \mu dt \Rightarrow \ln \frac{x}{x_0} = \mu t \Rightarrow x = x_0 e^{\mu t} \quad (4)$$

Από την (4) υπολογίζουμε το χρόνο διπλασιασμού της καλλιέργειας, t_d , δηλ. όταν $x = 2x_0$.

$$(4) \Rightarrow 2x_0 = x_0 e^{\mu t_d} \Rightarrow t_d = \frac{\ln 2}{\mu} \quad (5)$$

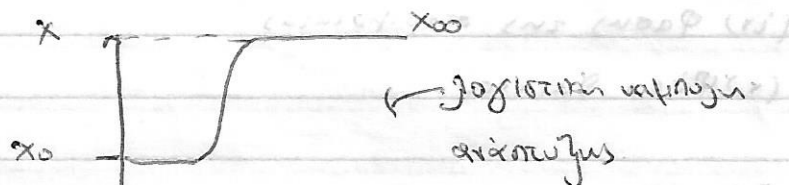
Ορίζουμε την έννοια της "Φέρουσας ικανότητας" ως τον αριθμό των ειδών που μπορούν να ανθίσουν ή να αναπτυχθούν ελεύθερα από ένα σιμωμένο χωρίς την υποβάθμιση του.

Εδώ ορίζεται ως η μέγιστη τιμή της συσφύξεως της παραγωγικής βιομάζας x_{∞} .

Ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης $\mu = k \left(1 - \frac{x}{x_{\infty}}\right)$ (6) όπου $k=0$ συνεξίστην χωρίζοντας:

$$(2) \Rightarrow \frac{dx}{dt} = \mu x \stackrel{(6)}{\Rightarrow} \frac{dx}{dt} = k \cdot x \left(1 - \frac{x}{x_{\infty}}\right) \Rightarrow \int_{x_0}^x \frac{dx}{x(1-x_{\infty})} = \int_0^t k dt \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \dots \Rightarrow \boxed{x = \frac{x_0 e^{kt}}{1 - \frac{x_0}{x_{\infty}} (1 - e^{kt})}} \quad (7)$$



Η φέρουσα ικανότητα, x_{∞} , μπορεί να συσχετιστεί με τη μέγιστη συσφύξεση υποστρώματος (δηλ. της αρχικής, S_0) με βάση τη σχέση:

$$Y_{x/s} = \frac{\Delta x}{\Delta S} \Rightarrow Y_{x/s} = \frac{x - x_0}{S_0 - S} \Rightarrow x - x_0 = Y_{x/s} (S_0 - S)$$

Όταν $x = x_{\infty}$
 $S = 0 \Rightarrow \boxed{x_{\infty} = x_0 + Y_{x/s} \cdot S_0}$

Άσκηση 9,1

Η μοχλοτική εξίσωση $\frac{dx}{dt} = \mu \cdot x \Rightarrow \frac{dx}{dt} = k \cdot x \left(1 - \frac{x}{x_{\infty}}\right) \Rightarrow$

$$k = \frac{1}{x} \cdot \frac{dx}{dt} \cdot \frac{1}{1 - \frac{x}{x_{\infty}}} \Rightarrow k = \frac{1}{\bar{x}} \cdot \frac{\Delta x}{\Delta t} \cdot \frac{1}{1 - \frac{\bar{x}}{x_{\infty}}} \quad (1)$$

όπου $\bar{x}$: η μέση τιμή της παραγωγικής βιομάζας σε χρόνο Δt .

$$x_{\infty} = 10,8 \text{ g/L}$$

Για να υπολογίσουμε το k από την (1) πρέπει να υπολογίσουμε τα $\bar{x}$ και Δx για διάφορα Δt . Θα το κάνουμε αυτό για 2 περιόδους ηχ: για τις 2 πρώτες περιόδους.

$$\Delta t = (2-0)h = 2h. \quad \frac{1}{\bar{x}} = \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{1}{0,75} \cdot \frac{(1-0,5) \text{ g/L}}{2h} = 0,333 \text{ h}^{-1}$$

$$\bar{x} = \frac{(1+0,5) \text{ g/L}}{2} = 0,75 \text{ g/L} \quad 1 - \frac{\bar{x}}{x_{\infty}} = 1 - \frac{0,75 \text{ g/L}}{10,8} = 0,931 \Rightarrow$$

$$\textcircled{1} \Rightarrow K = 0,333 \text{ h}^{-1} \cdot \frac{1}{0,931} \Rightarrow K = 0,36 \text{ h}^{-1}$$

Εφαρμόζοντας την διαδικασία που υπολογίζουμε το K ανά 2 μετρήσεις. Η τιμή του K θα είναι ο μέσος όρος αυτών των μετρήσεων $K = 0,253 \text{ h}^{-1}$

6' ερώσεις

Λογαριθμίζουμε τον $\textcircled{1}$: $\frac{1}{x} \frac{dx}{dt} = K \left(1 - \frac{\bar{x}}{x_{\infty}}\right) \Rightarrow$

$$\log \left(\frac{1}{x} \cdot \frac{dx}{dt} \right) = \log K + \log \left(1 - \frac{\bar{x}}{x_{\infty}} \right)$$

$\downarrow$
y

$\downarrow$
a

$\downarrow$
b x

Σχεδιάζουμε το διαγράμμα $\log \left(\frac{1}{x} \frac{dx}{dt} \right)$ vs. $\log \left(1 - \frac{\bar{x}}{x_{\infty}} \right)$ και με γραμμική παλινδρόμηση.

$$y = 1,005 x - 0,56964$$

αρκ $\log K = 0,56964 \Rightarrow K = 26 \text{ h}^{-1}$

(b) Οι Y_p/S και Y_x/S υπολογίζονται απευθείας από την $1^{\text{η}}$ και την τελευταία μέτρηση του πηκτού.

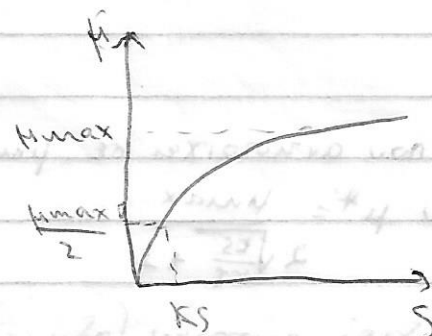
$$Y_p/S = \frac{\Delta p}{\Delta S} = \frac{p - p_0}{S_0 - S} = \frac{49 - 0}{100 - 2} = 0,5 \frac{g p}{g S}$$

$$Y_x/S = \frac{\Delta x}{\Delta S} = \frac{X - X_0}{S_0 - S} = \frac{10,7 - 0,5}{100 - 2} = 0,104 \frac{g x}{g S}$$

Μικροβιακή ανάπτυξη με περιορισμό υποστρώματος

$$\mu = \frac{\mu_{\max} [S]}{K_S + [S]}$$

όπου K_S : η σταθερά κορεσμού.



Λογιστική καθαρή αλυσή

$$Y_{x/s} = \frac{\Delta X}{\Delta S} \Rightarrow Y_{x/s} = \frac{x - x_0}{S_0 - S} \Rightarrow x = x_0 + (S_0 - S) Y_{x/s} \quad (1)$$

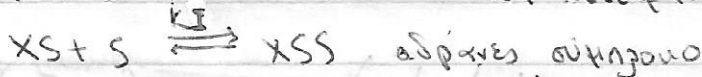
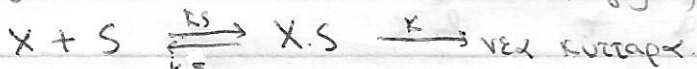
$$x_{00} = x_0 + Y_{x/s} \cdot S_0 \quad (2)$$

Ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης με βάση τη λογιστική εξίσωση:

$$\mu = K \left(1 - \frac{x}{x_{00}}\right) \xRightarrow{(1)} \mu = K \left(1 - \frac{x_0 + (S_0 - S) Y_{x/s}}{x_0 + Y_{x/s} \cdot S_0}\right) \Rightarrow \mu = \left(\frac{K Y_{x/s}}{x_0 + Y_{x/s} \cdot S_0}\right) S \Rightarrow \mu = K \cdot S$$

Παρεκκλιτική μικροβιακή ανάπτυξη:

(1) Παρεκκλιτική υποστρεφτικός (οδηγεί σε μείωση του ειδικού ρυθμού ανάπτυξης μικροοργανισμών όταν το $[S]$ είναι μεγάλον)



↓
δεν μπορεί να δημιουργήσει νέα κυττάρια

$$r_x = K [X \cdot S] \quad (1)$$

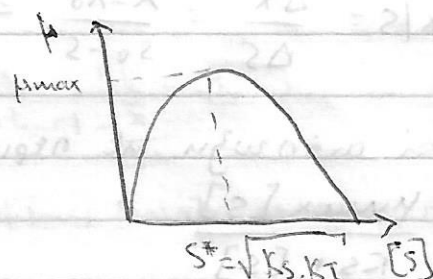
$$\mu = \frac{r_x}{[X]} \Rightarrow \mu = \frac{K [X \cdot S]}{[X]} \quad (2)$$

$$K_S = \frac{[X][S]}{[X \cdot S]} \quad (3)$$

$$K_I = \frac{[X \cdot S][S]}{[X \cdot S \cdot S]} \quad (4)$$

$$\Rightarrow \dots \mu = \frac{\mu_{\max} [S]}{K_S + [S] + \frac{[S]^2}{K_I}}$$

Εξίσωση Andrews



Η S^* που αντιστοιχεί σε $\mu_{\max}$ είναι $S^* = \sqrt{K_I K_S}$ και η τιμή του ρυθμού $\mu^* = \frac{\mu_{\max}}{2 \sqrt{\frac{K_S}{K_I}} + 1}$

(2) Παρεκκλιτική αναστολή (οδηγεί σε μείωση του μ όταν υπάρχει από το γκ προϊόντα δραστηριότητας)

$$\mu_{\max} = \mu_{\max 0} (1 - K_I [I]) \quad \text{ή} \quad \mu_{\max} = \frac{\mu_{\max 0}}{(1 + [I]/K_I)} \quad \text{ή} \quad \mu_{\max} = \mu_{\max 0} e^{-K_I [I]}$$

③ Παρεμπόδιση προϊόντος (Supply side class)

Έδωκες ρυθμός παραγωγής υποπροϊόντος

q_s συνδέεται με το άθροισμα του ρυθμού παραγωγής x ως:

(i) κυτταρική ενέργεια ($s \rightarrow x$)

(ii) παραγωγή προϊόντος ($s \rightarrow p_j$)

(iii) για συντήρηση ($s \rightarrow$ ενεργειακή συντήρηση)

$$\left. \begin{array}{l} q_s = -\frac{r_s}{x} \Rightarrow \\ q_s = \frac{\mu}{\gamma_{x/s}} + \sum_j \frac{r_{p_j}}{\gamma_{p_j/s}} + m \end{array} \right\} \quad \begin{array}{l} \text{(iii)} \\ \text{(i)} \quad \text{(ii)} \end{array} \quad \text{①}$$

όπου $q_{p_j} = \frac{r_{p_j}}{x}$

$$\text{①} \Rightarrow q_s = \frac{\mu}{\gamma_{x/s}} + \sum_j \frac{q_{p_j}}{\gamma_{p_j/s}} + m \quad \text{②} \quad \left[\frac{\text{9 υποπροϊόντος}}{\text{π.9. υποπροϊόντος}} \right]$$

Αν ο ρυθμός εξωκυτταρικών προϊόντων είναι μηδέν: $\sum_j \frac{q_{p_j}}{\gamma_{p_j/s}} \approx 0$

$$\text{②} \Rightarrow q_s = \frac{\mu}{\gamma_{x/s}} + m \quad \text{③}$$

Ορίζουμε τον φαινομενικό συντελεστή απόδοσης $\gamma_{x/s}^{app} = \frac{\mu}{q_s}$

$$\text{③} \Rightarrow q_s = \frac{\mu}{\gamma_{x/s}} + m \Rightarrow \frac{\mu}{\gamma_{x/s}^{app}} = \frac{\mu}{\gamma_{x/s}} + m \Rightarrow \frac{1}{\gamma_{x/s}^{app}} = \frac{1}{\gamma_{x/s}} + \frac{m}{\mu}$$

$$\text{②} \Rightarrow q_s = \frac{\mu}{\gamma_{x/s}} + \sum_j \frac{q_{p_j}}{\gamma_{p_j/s}} + m$$

Από την ① υπολογίζουμε το $\gamma_{x/s}$ και το $\gamma_{p_j/s}$ από τις ② και ③

$$\text{②} \Rightarrow \gamma_{x/s} = \frac{\mu}{q_s - m} \quad \text{④}$$

Ορίζουμε τον φαινομενικό συντελεστή απόδοσης $\gamma_{p_j/s}^{app} = \frac{q_{p_j}}{q_s}$

ΤΧΒΔ 10/02/22

Ισορροπία φάσεων

Όταν έχουμε δύο φάσεις σε ισορροπία πχ. αέρας σε ισορροπία με υδατικό διάλυμα υποσaturated, τότε η συχνητεία του διαλυμένου οξυγόνου στην υγρή φάση συνδέεται με τη συχνητεία του O_2 στην αέρια φάση με το νόμο του Henry, ο οποίος γράφει ότι η πηχτικότητα του οξυγόνου στις δύο φάσεις πρέπει να είναι ίδια.

$$p_{O_2}^v = f_{O_2}^l \Rightarrow p_{O_2} = H \cdot C_{O_2} \Rightarrow y_{O_2} P = H C_{O_2} \Rightarrow C_{O_2} = y_{O_2} P / H \quad (1)$$

όπου, H : η σταθερά του Henry $[\frac{atm}{L \cdot mg}]$

P : η συνολική πίεση $[atm]$

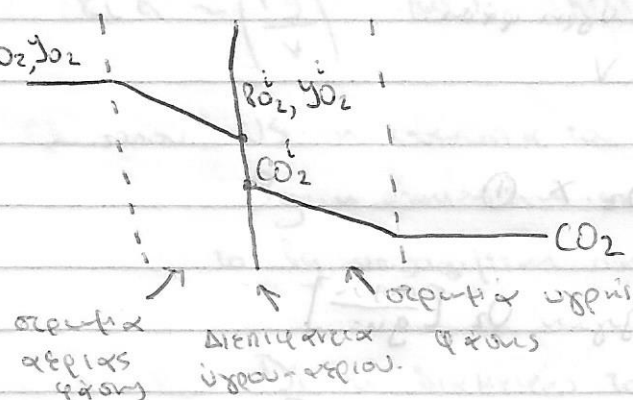
C_{O_2} : η συχνητεία του O_2 στην υγρή φάση $[\frac{mg}{L}]$

y_{O_2} : το γραμμομοριακό υψόμετρο του O_2 .

Δύχνει η συχνητεία του O_2 στην υγρή φάση που βρίσκεται σε ισορροπία με τη συχνητεία του O_2 στην αέρια φάση συμβολίζεται με $C_{O_2}^*$.

Μεταφορά μάζας από αέρια σε υγρή φάση

Ο ρυθμός μεταφοράς μάζας ανά μονάδα επιφάνειας (J_{O_2}) μεταξύ των δύο φάσεων υπολογίζεται από τη θεωρία των δύο στρωμάτων.



Θεωρούμε ότι δεν έχουμε συσσώρευση O_2 στα δύο αερίδια :

$$J_{O_2} = k_g (P_{O_2} - P_{O_2}^i) = k_L (C_{O_2}^i - C_{O_2}) \quad (1)$$

όπου k_g & k_L οι συντελεστές μεταφοράς $[\frac{m}{h}]$

$$P_{O_2}^i = H C_{O_2}^i \quad (2)$$

$$(1) \Rightarrow k_g (P_{O_2} - H C_{O_2}^i) = k_L (C_{O_2}^i - C_{O_2}) \Rightarrow \dots \Rightarrow C_{O_2}^i = \frac{k_g P_{O_2} + k_L C_{O_2}}{k_L + k_g H} \quad (3)$$

$$(3) \Rightarrow J_{O_2} = k_L \left(\frac{k_g P_{O_2} + k_L C_{O_2}}{k_L + k_g H} - C_{O_2} \right) \Rightarrow J_{O_2} = \frac{P_{O_2} - C_{O_2}}{\frac{1}{k_g H} + \frac{1}{k_L}} \quad (4) \Rightarrow$$

$$J_{O_2} = k_L (C_{O_2}^* - C_{O_2}) \quad (5)$$

$$\text{όπου } k_L = \frac{1}{k_g H + \frac{1}{k_L}}$$

$C_{O_2}^*$ η συγκέντρωση του O_2 στην υγρή φάση

$$\text{και } C_{O_2}^* = \frac{P_{O_2}^*}{H}$$

η συγκέντρωση του O_2 στην υγρή φάση που βρίσκεται σε ισορροπία με την αέρια φάση.

Επειδή η αντιστάση στην μεταφορά μάζας στην αέρια φάση είναι αμελητέα σε σύγκριση με την υγρή φάση. Δηλ. $P_{O_2} = P_{O_2}^i$

Σε αυτή την περίπτωση $k_L \approx k_L$

$$(5) \Rightarrow J_{O_2} = k_L (C_{O_2}^* - C_{O_2}) \quad [\frac{mg}{m^2 h}]$$

Οξυγόνωση Βιοαντιδραστήρων

Το ισοχύριο μέγεθος για το διαλυμένο O_2 στην υγρή φάση:

$$\frac{d(C_{O_2} V)}{dt} = k_L A_T (C_{O_2}^* - C_{O_2}) - q_{O_2} \cdot V$$

$$\frac{dC_{O_2}}{dt} = \frac{k_L A_T}{V} (C_{O_2}^* - C_{O_2}) - q_{O_2} \quad (1)$$

όπου $q_{O_2} = \frac{r_{O_2}}{X}$ ο ειδικός ρυθμός αναγωγής οξυγόνου O_2 $[\frac{mgO_2}{gH}]$

A_T : το συνολικό εμβαδό της διεπιφάνειας αερίων / υγρών $[m^2]$

k_L : ο συντελεστής μεταφοράς μάζας

ορίζεται το εμβαδόν διεπιφάνειας ανά μονάδα όγκου: $a = \frac{A_T}{V} [m^{-1}]$



↓
Εξίσωση γενική:

- (a) και τον αριθμό και τη διακρίση των πυρήνων που συμπράττει στον βιοανδραστήρα
(b) από τη σχέση της ανόδου.

$$\textcircled{1} \Rightarrow \frac{dCO_2}{dt} = K_L \alpha (CO_2^* - CO_2) - q_{O_2} \cdot X \quad \textcircled{2}$$

Θεωρούμε ότι ο βιοανδραστήρας γίνεται σε σταθερό στάδιο: $\frac{dCO_2}{dt} = 0 \Rightarrow$

$$K_L \alpha (CO_2^* - CO_2) - q_{O_2} \cdot X = 0$$

$$\Rightarrow K_L \alpha (CO_2^* - CO_2) = q_{O_2} \cdot X = OUR \quad \left(\begin{array}{l} \text{oxygen} \\ \text{uptake} \\ \text{rate} \end{array} \right)$$

↪ ο ρυθμός μεταφοράς του O_2 .

$$\text{όπου } q_{O_2} = \frac{q_{O_2, \max} \cdot CO_2}{K_{O_2} + CO_2}$$

↓

Εξαρτάται:

(a) από το είδος του μικροοργανισμού

(b) από τις συνθήκες της καλλιέργειας

Συνθήκες για το $K_L \alpha$

$$K_L \alpha \sim \left(\frac{P_g}{V} \right)^{0,4} \cdot (US)^{0,5} \cdot (RPM)^{0,5}$$

όπου US : η ταχύτητα του αέρα μέσα στον βιοανδραστήρα

P_g : η αναπνευστική ισχύς του βιοανδραστήρα όπου V :

το P_g υπολογίζεται από συνθήκες: $P_g \sim \left(\frac{P_{U^2} (RPM) D_i^3}{F_{air, 0,56}} \right)^{0,45}$

D_i : η διακρίση του ανδραστήρα.

P_{U^2} : η αναπνευστική ισχύς σε τη αερόπνοο βιοανδραστήρα
για τυπικές συνθήκες ισχύει $P_{U^2} \sim (RPM)^3 \cdot D_i^3$

RPM : η ταχύτητα περιστροφής του ανδραστήρα.

Όταν έχουμε φυσικούς χυμούς μηχανική ανάλυση:

$$KLa \sim \frac{Fair \cdot H_L}{D_b^{1.5} \cdot U_b^{0.5} \cdot V}$$

όπου H_L : το ύψος της υγρής φάσης

D_b : η διάμετρος των φυσαλίδων $\approx (Fair)^\gamma$ με $\gamma = 0.2 - 1.0$

U_b : η ταχύτητα με την οποία αντλούν οι φυσαλίδες προς τον βιοαντιδραστήρα

$$U_b = \frac{Fair \cdot H_L}{H_b \cdot V}$$

H_b : ο όγκος που καταλαμβάνουν οι φυσαλίδες, μετρώντας τον βιοαντιδραστήρα.

Προβλημα 11,1 SOS

Μία συσχέτιση για τον υπολογισμό του KLa :

$$KLa \sim \left(\frac{Pg}{V}\right)^{0.4} (US)^{0.5} (RPM)^{0.5}$$

$$\text{δηλ } KLa = C_1 \left(\frac{Pg}{V}\right)^{0.4} (US)^{0.5} (RPM)^{0.5} \quad (1)$$

Εφαρμόζουμε την (1) για δύο περιπτώσεις:

$$\frac{KLa}{KLa_0} = \frac{C_1 \left(\frac{Pg}{V}\right)^{0.4} (US)^{0.5} (RPM)^{0.5}}{C_1 \left(\frac{Pg_0}{V}\right)^{0.4} (US_0)^{0.5} (RPM_0)^{0.5}} \Rightarrow$$

$$\frac{KLa}{KLa_0} = \left(\frac{Pg}{Pg_0}\right)^{0.4} \left(\frac{US}{US_0}\right)^{0.5} \left(\frac{RPM}{RPM_0}\right)^{0.5} \quad (2)$$

όπου $US = \frac{Fair}{A}$ η ταχύτητα με την οποία φέρνουν τον αέρα στον βιοαντιδραστήρα
το εμβαδόν διατομής A του βιοαντιδραστήρα είναι σταθερό.

$$(2) \Rightarrow \frac{KLa}{KLa_0} = \left(\frac{Pg}{Pg_0}\right)^{0.4} \left(\frac{Fair}{Fair_0}\right)^{0.5} \left(\frac{RPM}{RPM_0}\right)^{0.5} \quad (3)$$

$$\text{όπου } Pg = C_2 \left(\frac{\rho V^2 (RPM) D_i^3}{Fair^{0.56}}\right) \quad (4)$$

$$\text{για συνθήκες υπερπλάτους ποτ: } P_u = C_3 (RPM)^3 \cdot D_i^5 \quad (5)$$

$$(4) \xrightarrow{(5)} P_g = C_2 \left(\frac{C_3^2 (RPM)^6 \cdot Di^{10} (RPM) Di^3}{F_{air}^{0,56}} \right)^{0,45} \xrightarrow{C_4 = C_2(C_3)^{0,45}} \Rightarrow$$

$$P_g = \frac{C_4 (RPM)^{3,15} Di^{5,85}}{F_{air}^{0,252}} \quad (6)$$

$$\frac{KLa}{KLa_0} = \left(\frac{(RPM)^{3,15} Di^{5,85} F_{air}^{0,252}}{F_{air_0}^{0,252} (RPM_0)^{3,15} Di_0^{5,85}} \right)^{0,4} \left(\frac{F_{air}}{F_{air_0}} \right)^{0,5} \left(\frac{RPM}{RPM_0} \right)^{0,5}$$

$$\frac{KLa}{KLa_0} = \left(\frac{RPM}{RPM_0} \right)^{1,76} \left(\frac{F_{air}}{F_{air_0}} \right)^{0,3992} \left(\frac{Di}{Di_0} \right)^{2,34} \quad (7)$$

(a) Av $F_{air} = 2 F_{air_0} \rightarrow KLa = ?$

To have now $\Rightarrow$ Air to F_{air} Aug. $RPM = RPM_0$ var $Di = D_0$

$$(7) \Rightarrow \frac{KLa}{KLa_0} = \left(\frac{2 F_{air_0}}{F_{air_0}} \right)^{0,3992} \Rightarrow KLa = KLa_0 = 1,32$$

$$\text{Membagi: } \frac{KLa - KLa_0}{KLa_0} \times 100 = \frac{1,32 \cdot KLa_0 - KLa_0}{KLa_0} \cdot 100 = 32\%$$

(b) Av $RPM = 2(RPM)_0 \rightarrow KLa = ?$

$$(7) \Rightarrow \frac{KLa}{KLa_0} = \left(\frac{2 RPM_0}{RPM_0} \right)^{1,76} \Rightarrow KLa = 3,39 KLa_0$$

$$\text{Membagi: } \frac{KLa - KLa_0}{KLa_0} \times 100 = \frac{3,39 \cdot KLa_0 - KLa_0}{KLa_0} \times 100 = 239\%$$

(c) Av $RPM = 2 RPM_0$ var $F_{air} = 2 F_{air_0} \rightarrow KLa = ?$

$$(7) \Rightarrow \frac{KLa}{KLa_0} = \left(\frac{2 RPM_0}{RPM_0} \right)^{1,76} \left(\frac{2 F_{air_0}}{F_{air_0}} \right)^{0,3992} = 2^{1,76} \cdot 2^{0,3992} = 4,47$$

Μεταβολή: $\frac{K_{La} - K_{La0}}{K_{La0}} \times 100 = 347\%$

(δ) ο ρυθμός μεταφοράς οξυγόνου στο τμήμα αέρα στην υγρή φάση μπορεί να αυξηθεί με:

- (α) αύξηση της μέγιστης πίεσης του O_2 στην αέρια φάση
- (β) μείωση της θερμοκρασίας γιατί έτσι θα μειωθεί ο ρυθμός της υποκατάστασης αερίων οπότε θα αναγκαστεί να μεταφερθεί περισσότερο O_2 από την αέρια στην υγρή φάση προκειμένου να υποκαταστήσει από τους μικροοργανισμούς.

Παράδειγμα 11.1

Μία αερόφιτη καλλιέργεια σε σταθερό όγκο $V = 10 \text{ m}^3$ και $\mu = 0.2 \text{ h}^{-1}$ (α)

Ο ρυθμός μεταφοράς οξυγόνου στην υγρή φάση είναι $K_{La} = 0.5 \text{ h}^{-1}$

Εξίσωση (7) $\Rightarrow K_{La} = K_{La0} = 0.5 \text{ h}^{-1}$

Μεταβολή $K_{La} = K_{La0} - K_{La0} = 0.5 - 0.5 = 0$

Εξίσωση (8) $\Rightarrow K_{La} = K_{La0} = 0.5 \text{ h}^{-1}$

Εξίσωση (9) $\Rightarrow K_{La} = K_{La0} = 0.5 \text{ h}^{-1}$

Εξίσωση (10) $\Rightarrow K_{La} = K_{La0} = 0.5 \text{ h}^{-1}$

Εξίσωση (11) $\Rightarrow K_{La} = K_{La0} = 0.5 \text{ h}^{-1}$

Εξίσωση (12) $\Rightarrow K_{La} = K_{La0} = 0.5 \text{ h}^{-1}$

Εξίσωση (13) $\Rightarrow K_{La} = K_{La0} = 0.5 \text{ h}^{-1}$

Ασκήσι (10,5)

$$\frac{dx}{dt} = 0 \Rightarrow \mu = D \Rightarrow D = \frac{\mu_{\max} [S]}{K_s + [S]} \quad (1)$$

$$\frac{ds}{dt} \Rightarrow (S_f - S) D - q_s x = 0 \Rightarrow (S_f - S) = \frac{q_s x}{D} \Rightarrow \frac{\mu}{D} \frac{1}{Y_{x/s}^{app}}$$

οπου $q_s = \frac{\mu}{Y_{x/s}^{app}}$ (οπως εβρισκε εχουμε φοιτητες συνδυαζει $\mu = D$, αρα φευγουν)

$$\Rightarrow \text{Αρα } (S_f - S) Y_{x/s}^{app} = x \quad (2)$$

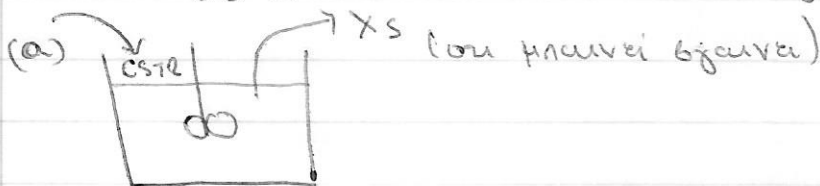
Δεδομένα:

$$S_f = 45 \text{ g/L}$$

$$f = j \text{ οταν } x = 12 \text{ g/L (συνεξοδό)}$$

$$V = 80 \text{ L}$$

$$Y_{x/s} \text{ και } D$$



$$\text{Απο (2)} \Rightarrow (45 - S) \cdot 0,52 = 12 \Rightarrow -S = \frac{12}{0,52} - 45 \Rightarrow \boxed{S = 21,9 \text{ g/L}}$$

Αρα:

$$(1) \Rightarrow \mu = D = \frac{\mu_{\max} [S]}{K_s + [S]} = \frac{0,30 \cdot (21,9)}{1,1 + 21,9} \Rightarrow D = 0,285 \text{ h}^{-1}$$

$$\text{οποτε: } f = D \cdot V = 0,285 \text{ h}^{-1} \cdot 80 \text{ L} \Rightarrow \boxed{F = 22,8 \frac{\text{L}}{\text{h}}}$$

(b) $F = j$,

$$S_f = 45 \text{ g/L}$$

Μεγιστη παραγωγη βιομάζας

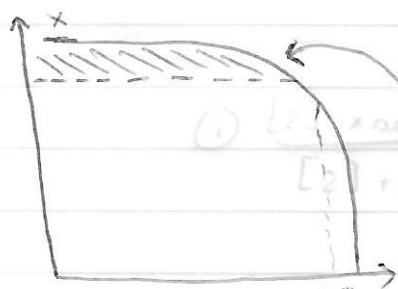
$$\hookrightarrow \text{Αυτο οφειται οτι ελεγετω: } D = \max \{x - D\} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow D^* = \mu_{\max} \left(1 - \sqrt{\frac{K_s}{K_s + S_f}} \right)$$

$$\Rightarrow D^* = 0,2536 \text{ h}^{-1}$$

$$\text{Αρα } \Rightarrow F = D^* V = 20,29 \text{ L/h}$$

(γ)



Για οποίο $D < D^*$ είναι
 αποδεκτό. Δηλαδή πρέπει να
 είναι σε αυτή τη περιοχή

$$\frac{190}{21 \times 0.7} \leq \frac{x \cdot 21}{D} = (2-12) \cdot 21 = D \cdot x \cdot 21 - (1 \cdot (2-12) \cdot 21) \leq \frac{190}{21}$$

από την σχέση $x \cdot 21 = D \cdot x \cdot 21 - (1 \cdot (2-12) \cdot 21)$ έχουμε $x = 1$ (από την σχέση $D = 1$)

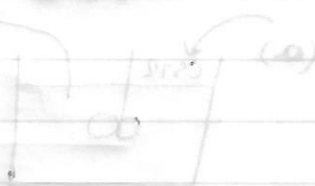
$$(5) \quad x = \frac{190}{21 \times 0.7} (2-12) \quad \text{αφ} \leq$$

(από την σχέση $x \cdot 21 = D \cdot x \cdot 21 - (1 \cdot (2-12) \cdot 21)$)
 2 από την σχέση

$$x \cdot 21 = 12$$

$$108 = x$$

(από την σχέση $x \cdot 21 = D \cdot x \cdot 21 - (1 \cdot (2-12) \cdot 21)$)



$$\frac{190}{21 \times 0.7} \leq 21 - \frac{1}{12.0} = 2 - (1 \cdot 12.0 \cdot (2-12)) \leq (5) \quad \text{αφ} \leq$$

$$1 \cdot 12.0 \cdot 0.7 \leq \frac{190}{21 \times 0.7} = \frac{190}{14.7} = 12.925 \quad (1) \Rightarrow x = 1$$

$$\frac{1}{12.925} \cdot 12.925 = 108 \cdot 12.925 = V \cdot (1) = 7 \quad \text{αφ} \leq$$

$$x \cdot 21 = 12$$

$$\Rightarrow (0-x) \cdot x \cdot 21 = 0 \quad \text{αφ} \leq$$

$$\left(\frac{1}{12.925} - 1 \right) \cdot x \cdot 21 = 0 \quad \text{αφ} \leq$$

$$1 \cdot 12.925 \cdot 0 = 0 \quad \text{αφ} \leq$$

$$12.925 \cdot 0 = 0 \quad \text{αφ} \leq$$

Άσκηση 10,6

①

$$\mu_{\max_1} = 0,5 \text{ h}^{-1}$$

$$K_{S,1} = 30 \text{ mg/L}$$

$$Y_{\text{app}}^{1/S_1} = 0,5$$

②

$$\mu_{\max_2} = 0,4 \text{ h}^{-1}$$

$$K_{S,2} = 10 \text{ mg/L}$$

$$Y_{\text{app}}^{1/S_2} = 0,4$$

$$S_f = S = 400 \text{ mg/L}$$

Αφού έχουμε γενομεγία δύο μονίμων συνδυάσεων τότε:

$$\mu = D.$$

$$\mu = \frac{\mu_{\max} [S]}{K_S + [S]} = D$$

$$\Rightarrow D_1 = \frac{0,5 \text{ h}^{-1} (400 \text{ mg/L})}{30 \frac{\text{mg}}{\text{L}} + 400 \text{ mg/L}} = 0,465 \text{ h}^{-1}$$

$$\Rightarrow D_2 = \frac{0,4 \text{ h}^{-1} (400 \text{ mg/L})}{10 \frac{\text{mg}}{\text{L}} + (400 \text{ mg/L})} = 0,39 \text{ h}^{-1}$$

Ο χρόνος είναι το αντιστρόφιο του ευθύνου αφαιρούμενου (D):

$$\text{Αρα } \tau_1 = \frac{1}{0,465 \text{ h}^{-1}} = \tau_1 = 2,2 \text{ h}$$

$$\Rightarrow \tau_2 = \frac{1}{0,39 \text{ h}^{-1}} \Rightarrow \tau_2 = 2,5 \text{ h}$$

πρόβλημα 11,1

Μια συσχέτιση για τον υπολογισμό του KL_a :

$$KL_a \sim \left(\frac{P_g}{V}\right)^{0,4} (US)^{0,5} (RPM)^{0,5}$$

$$\text{δυνατά } KL_a \approx C_1 \left(\frac{P_g}{V}\right)^{0,4} (US)^{0,5} (RPM)^{0,5} \quad (1)$$

Εφαρμόζουμε την (1) για δύο καταστάσεις:

$$\frac{KL_a}{KL_{a0}} = \frac{C_1 \left(\frac{P_g}{V}\right)^{0,4} (US)^{0,5} (RPM)^{0,5}}{C_1 \left(\frac{P_{g0}}{V}\right)^{0,4} (US_0)^{0,5} (RPM_0)^{0,5}}$$

$$\frac{KL_a}{KL_{a0}} = \left(\frac{P_g}{P_{g0}}\right)^{0,4} \left(\frac{US}{US_0}\right)^{0,5} \left(\frac{RPM}{RPM_0}\right)^{0,5} \quad (2)$$

όπου $US = Fair/A$, η ταχύτητα του αερά μέσα στον ανδραστήρα.

Το εμβαδόν διατομής A του ανδραστήρα είναι σταθερό.

$$(2) \Rightarrow \frac{KL_a}{KL_{a0}} = \left(\frac{P_g}{P_{g0}}\right)^{0,4} \left(\frac{Fair}{Fair_0}\right)^{0,5} \left(\frac{RPM}{RPM_0}\right)^{0,5} \quad (3)$$

$$\text{όπου } P_g = C_2 \left(\frac{PU^2 (RPM) Di^3}{Fair^{0,56}}\right)^{0,45} \quad (4)$$

$$\text{για συνδυασμό τριβών που: } P_u = C_3 (RPM)^3 Di^5 \quad (5)$$

$$(4), (5) \Rightarrow P_g = C_2 \left(\frac{C_3^2 (RPM)^6 Di^{10} (RPM) Di^3}{Fair^{0,56}}\right)^{0,45} \Rightarrow C_4 = C_2 \cdot (C_3^2)^{0,45}$$

$$P_g = \frac{C_4 (RPM)^{3,15} (Di)^{5,85}}{Fair^{0,252}} \quad (6)$$

$$\frac{KL_a}{KL_{a0}} = \left(\frac{RPM^{3,15}}{RPM_0^{3,15}} \cdot \frac{Fair^{0,252}}{Fair_0^{0,252}} \cdot \frac{Di^{5,85}}{Di_0^{5,85}}\right)^{0,4} \cdot \left(\frac{Fair}{Fair_0}\right)^{0,4} \left(\frac{RPM}{RPM_0}\right)^{0,5}$$

$$\Rightarrow \frac{KL_a}{KL_{a0}} = \left(\frac{RPM}{RPM_0}\right)^{1,76} \cdot \left(\frac{Fair}{Fair_0}\right)^{0,5008} \cdot \left(\frac{Di}{Di_0}\right)^{2,34} \quad (7)$$

(a) Av $F_{air} = 2 F_{air0} = KLa = ?$

To novo nou agjati erate to fair $D_{y2} = D_{y0}$ $RPM = RPM_0$ $D_i = D_{i0}$

(7) $\frac{KLa}{KLa0} = \left(\frac{2 F_{air}}{F_{air0}} \right)^{0,5008} \Rightarrow KLa = KLa0 = 1,0016$

Metabojia: $\frac{KLa - KLa0}{KLa0} = \frac{1,0016 KLa0 - KLa0}{KLa0} \cdot 100 = 16\%$

(b) Av $RPM = 2 (RPM)_0 \rightarrow KLa = ?$

(7) $\Rightarrow \frac{KLa}{KLa0} = \left(\frac{2 RPM_0}{RPM_0} \right)^{1,76} = KLa = 3,52 KLa0$

Metabojia: $\frac{KLa - KLa0}{KLa0} \times 100 = \frac{3,52 KLa0 - KLa0}{KLa0} = 252\%$

(c) Av $RPM = 2 RPM_0$ um $F_{air} = 2 F_{air0} \Rightarrow KLa = ?$

(7) $\Rightarrow \frac{KLa}{KLa0} = \left(\frac{2 RPM_0}{RPM_0} \right)^{1,76} \left(\frac{2 F_{air0}}{F_{air0}} \right)^{0,5008} = 3,52 \cdot 1,0016 = 3,525632$

Metabojia: $\frac{KLa - KLa0}{KLa0} \times 100 = \frac{3,525632 KLa0 - KLa0}{KLa0} = 252,5632\%$

(8) - Μειωσι της θερμοκρασια

- Αυξηση της κεραις νευρις του O_2 αυξ ~~αυξ~~ αυξ ~~αυξ~~ αυξ

Asuon 10,2

5

2.01 2000A

$$V = 10 \text{ L}$$

$$S_0 = 10 \text{ g/L} \quad \mu_{\max} = 0,5 \text{ h}^{-1}$$

$$X_0 = 0,1 \text{ g/L} \quad K_S = 0,1 \text{ g/L}$$

$$S_f = 20 \text{ g/L} \quad Y_{X/S}^{\text{app}} = 0,3$$

$$S^{\text{sp}} = 11 \text{ g/L} \quad F = 10 \text{ L/h}$$

$$D = 0,4 \text{ h}^{-1}$$

(a) $D = F/V$

$$V = \frac{F}{D} = 25 \text{ L}$$

(b)
$$X(t) = \frac{X_0 e^{\mu^{\text{sp}} t}}{1 - b X_0 (1 - e^{\mu^{\text{sp}} t})}$$

konstanti Monod: $\mu^{\text{sp}} = \frac{\mu_{\max} S^{\text{sp}}}{K_S + S^{\text{sp}}} \Rightarrow \mu^{\text{sp}} = 0,435 \text{ h}^{-1}$

$$b = \frac{1}{Y_{X/S}^{\text{app}} (S_f - S^{\text{sp}})} \Rightarrow b = 0,37 \text{ g/L}$$

$$V = V_0 + Ft \Rightarrow t = \frac{V - V_0}{F} \Rightarrow \frac{25 - 10}{10} \Rightarrow t = 1,5 \text{ h}$$

Ασκήσι 10,6

(1)

$$\mu_{max 1} = 0,5 \text{ h}^{-1}$$

$$K_{s, 1} = 30 \text{ mg/L}$$

$$Y_{x/s}^{app} = 0,5$$

$$S_F = 400 \text{ mg/L}$$

(2)

$$\mu_{max 2} = 0,4 \text{ h}^{-1}$$

$$K_{s, 2} = 10 \text{ mg/L}$$

$$Y_{x/s}^{app} = 0,4$$

Περιοδία υπομονής ανάλυσης:

$$\mu = D$$

$$\mu = \frac{\mu_{max} [S]}{K_s + [S]} \Rightarrow D = \frac{\mu_{max} [S]}{K_s + [S]} \Rightarrow D = \frac{0,5 \times (400)}{30 + 400} = 0,465 \text{ h}^{-1}$$

$$q_s = \frac{\mu}{Y_{x/s}^{app}}$$

$$D_2 = \frac{160}{410} = 0,39 \text{ h}^{-1}$$

(1)

$$x^{ss} = \left(S_F - \frac{K_s D}{\mu_{max} - D} \right) Y_{x/s}^{app}$$

0. D1 αποτ. είναι μεγαλύτερο από το D2.

$$(S_F - S) Y_{x/s}^{app} = x$$

$$\Rightarrow (400 - S) 0,5 = x$$

$$\frac{dx}{dt} = (\mu - D) x$$

$$v = \frac{V}{F}$$

$$D = \frac{F}{V}$$

$$\frac{ds}{dt} = (S_F - S) D - q_s x$$

$$0 = (S_F - S) D - \frac{\mu}{Y_{x/s}^{app}} \cdot x \Rightarrow$$

$$0 = (S_F - S) D - \frac{D}{Y_{x/s}^{app}} \cdot x \Rightarrow (S_F - S) Y_{x/s}^{app} = 0$$

$$\Rightarrow S_F Y_{x/s}^{app} - S Y_{x/s}^{app} = 0$$

$$\frac{dx}{dt} = (\mu - D) x$$

$$S = \frac{S_F Y_{x/s}^{app}}{Y_{x/s}^{app}}$$

$$\Rightarrow \boxed{S_F = S}$$

Αποκρίν 10,5

$$\bullet \frac{dx}{dt} = 0 \Rightarrow \mu = D \Rightarrow \boxed{D = \frac{\mu_{\max} [S]}{K_s + [S]}} \quad (1)$$

$$\bullet \frac{ds}{dt} = 0 \Rightarrow (S_f - S)D - q_{sx} = 0 \Rightarrow (S_f - S) = \frac{q_{sx}}{D} \Rightarrow (S_f - S) = \frac{\mu'}{D' Y_{x/s}^{app}} \Rightarrow$$

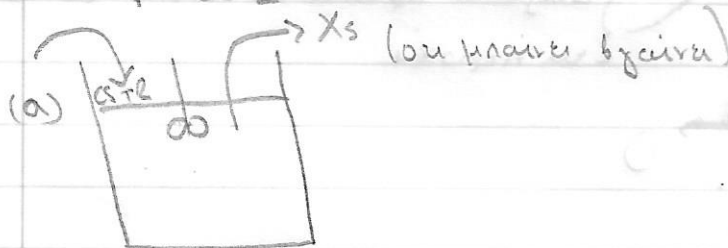
όπου $q_{sx} = \frac{\mu}{Y_{x/s}^{app}} \Rightarrow$ (όπως είναι ενοποιημένες συνθήκες $\mu = D$,
από (1) και (2))

$$\Rightarrow \text{Από } \boxed{(S_f - S) Y = x} \quad (2)$$

Δεδομένα :

$$S_f = 45 \text{ g/L}$$

$$V = 80 \text{ L}$$



$F =$, όταν $x = 12 \text{ g/L}$ (ομοιογενής)
για να βρούμε S ;

$$\text{Από τη (2)} \Rightarrow (45 - S) \cdot 0,52 = 12 \Rightarrow S = \frac{12}{0,52} - 45 \Rightarrow \boxed{S = 21,9 \text{ g/L}}$$

Από :

$$(1) \Rightarrow \mu = D = \frac{\mu_{\max} [S]}{K_s + [S]} = \frac{0,30 \cdot (21,9)}{1,1 + 21,9} \Rightarrow D = 0,285 \text{ h}^{-1}$$

$$\text{όποτε : } F = D \cdot V = 0,285 \text{ h}^{-1} \cdot 80 \text{ L} \Rightarrow \boxed{F = 22,8 \frac{\text{L}}{\text{h}}}$$

(B) $F =$;

$$S_f = 45 \text{ g/L}$$

Μέγιστη παραγωγή βιομάζας

$\hookrightarrow$ Αυτό συμβαίνει με τη μέγιστη D : $\max \{x, D\} \Rightarrow$

$$\Rightarrow D^* = \mu_{\max} \left(1 - \sqrt{\frac{K_s}{K_s + S_f}} \right) \Rightarrow \text{αντικαθιστώντας.}$$

$$\Rightarrow D^* = 0,2536$$

$$\text{Από : } F = D^* \cdot V = 20,29 \frac{\text{L}}{\text{h}}$$

$$\sqrt{\frac{1,1}{1,1 + 45}}$$

Αν ζητούσε να το $S = ;$ (συν. εφόδο)

$S = S^*$, Αφού έχω μονίμες συνθήκες $\mu = D \Rightarrow D^* = \frac{\mu_{\max} \cdot S}{(K_s + S)}$

$$S = \frac{K_s \cdot D^*}{\mu_{\max} - D^*} = 6,02 \text{ g/L}$$

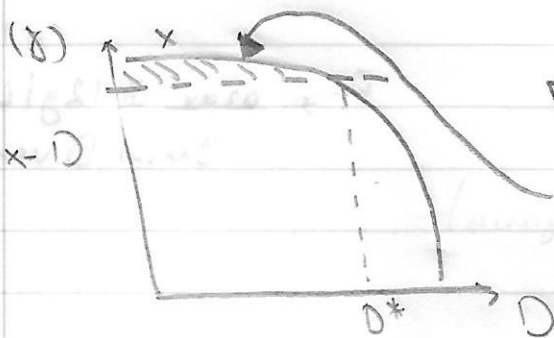
$$D^* (K_s + S) = \mu_{\max} \cdot S$$

$$D^* K_s + D^* S = \mu_{\max} S$$

$$-D^* S + \mu_{\max} S = D^* K_s$$

$$S (\mu_{\max} - D^*) = D^* K_s$$

$$\Rightarrow S = \frac{D^* K_s}{\mu_{\max} - D^*}$$



Για οποίο $D < D^*$ είναι ανόθετος
 { Δυνατότητα πρέπει να είναι σε αυτή
 { τη περιοχή.



$$\frac{1}{\mu} = \frac{K_s}{\mu_{\max} S} + \frac{1}{\mu_{\max}} \Rightarrow \frac{1}{0,2805} = \frac{K_s}{0,2805 \cdot 6,02} + \frac{1}{0,2805} \Rightarrow K_s = 6,02 \text{ g/L}$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{K_s}{\mu_{\max} S} + \frac{1}{\mu_{\max}} \Rightarrow \frac{1}{0,2805} = \frac{K_s}{0,2805 \cdot 6,02} + \frac{1}{0,2805} \Rightarrow K_s = 6,02 \text{ g/L}$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{K_s}{\mu_{\max} S} + \frac{1}{\mu_{\max}} \Rightarrow \frac{1}{0,2805} = \frac{K_s}{0,2805 \cdot 6,02} + \frac{1}{0,2805} \Rightarrow K_s = 6,02 \text{ g/L}$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{K_s}{\mu_{\max} S} + \frac{1}{\mu_{\max}} \Rightarrow \frac{1}{0,2805} = \frac{K_s}{0,2805 \cdot 6,02} + \frac{1}{0,2805} \Rightarrow K_s = 6,02 \text{ g/L}$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{K_s}{\mu_{\max} S} + \frac{1}{\mu_{\max}} \Rightarrow \frac{1}{0,2805} = \frac{K_s}{0,2805 \cdot 6,02} + \frac{1}{0,2805} \Rightarrow K_s = 6,02 \text{ g/L}$$

$$\mu = D.$$

$$\mu = \frac{\mu_{\max} S}{K_S + S} = D.$$

$$X_{SS} = \left(S_f - \frac{K_S D}{\mu_{\max} - D} \right) Y_{X/S}^{app}.$$

$$D = \frac{F}{V} \quad z = \frac{V}{F}$$

$$D_1 = 0,46 \text{ h}^{-1} \Rightarrow z_1 = 2,2 \text{ h}$$

$$D_2 = 0,39 \text{ h}^{-1} \Rightarrow z_2 = 2,5 \text{ h}$$

$$X = (S_f - S) Y_{X/S}^{app} \Rightarrow Y_{X/S}^{app} S_f - Y_{X/S}^{app} S$$

$X = 0$

~~or~~

$$\Rightarrow S_f = S$$

10,4

$$V = 2 \text{ L}$$

$$\mu_{\max} = 0,5 \text{ h}^{-1}$$

$$\mu = 0,25 \text{ h}^{-1} = \mu_{\text{ass}}$$

$$q_{\text{S}} = 0,3$$

$$K_{\text{S}} = 50 \text{ mg/L}$$

$$F = 0,2 \text{ L/h}$$

$$S_{\text{f}} = 600 \text{ mg/L}$$

Yaxrovlə: (2 x noviklərdə)

$$S_{\text{f}} = ;$$

$$x_{\text{ass}} = ;$$

$$p_{\text{ass}} = ;$$

$$p_{\text{ass}} = \frac{q_{\text{S}} \cdot x_{\text{ass}}}{\mu_{\text{ass}}}$$

$$x^{\text{ss}} = \left(S_{\text{f}} - \frac{K_{\text{S}} D}{\mu_{\max} - D} \right) Y_{\text{app}}^{\text{app}} / S$$

Neurologia və noviklərdə: $\mu = D$

$$\mu = \frac{\mu_{\max} [S]}{K_{\text{S}} + [S]} = D \Rightarrow [S] = \frac{D K_{\text{S}}}{\mu_{\max} - D} \Rightarrow [S^{\text{ss}}] = 12,5 \text{ mg/L}$$

$$D = \frac{F}{V} \Rightarrow D = \frac{0,2 \text{ L/h}}{2 \text{ L}} \Rightarrow D = 0,1 \text{ h}^{-1} = \mu$$

$$q_{\text{S}} = \frac{\mu}{Y_{\text{app}}^{\text{app}}} \Rightarrow Y_{\text{app}}^{\text{app}} = \frac{\mu}{q_{\text{S}}} \Rightarrow Y_{\text{app}}^{\text{app}} = 0,333$$

$$x^{\text{ss}} = \left(600 \text{ mg/L} - \frac{50 \text{ mg/L} \cdot 0,1 \text{ h}^{-1}}{0,5 \text{ h}^{-1} - 0,1 \text{ h}^{-1}} \right) 0,333$$

$$x^{\text{ss}} = 195,6 \text{ mg/L} = 0,1956 \text{ g/L}$$

$$p_{\text{ass}} = \frac{0,25 \text{ h}^{-1} \cdot 0,1956 \text{ g/L}}{0,1 \text{ h}^{-1}} = 0,489 \text{ mg/L}$$