

ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΜΑΖΑΣ

Μάθημα 4

Ισοζύγια Μάζας

Η *αρχή διατήρησης της μάζας* δηλώνει ότι κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας η μάζα ούτε δημιουργείται αλλά ούτε καταστρέφεται. Σε μόνιμες συνθήκες η ποσότητα μάζας που παραμένει σε ένα όγκο ελέγχου (Control Volume, CV) διατηρείται σταθερή και η αρχή διατήρησης της μάζας περιγράφεται ως εξής:

$$\left[\begin{array}{c} \text{Παροχή μάζας μέσα} \\ \text{στον όγκο ελέγχου} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Παροχή μάζας έξω από} \\ \text{τον όγκο ελέγχου} \end{array} \right]$$

Σε συστήματα όπου υπάρχει μεταφορά μάζας πέρα από τα όρια του όγκου ελέγχου και ο ρυθμός ροής μάζας είναι σημαντικός, τα ισοζύγια μάζας γράφονται με βάση το ρυθμό ροής:

$$\left[\begin{array}{c} \text{Ρυθμός} \\ \text{εισροής} \\ \text{μάζας στον} \\ \text{όγκο ελέγχου} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Ρυθμός} \\ \text{εκροής} \\ \text{μάζας από τον} \\ \text{όγκο ελέγχου} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Ρυθμός} \\ \text{παραγωγής} \\ \text{μάζας στον} \\ \text{όγκο ελέγχου} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Ρυθμός} \\ \text{συσσώρευσης} \\ \text{μάζας στον} \\ \text{όγκο ελέγχου} \end{array} \right]$$

Γενικευμένο Ισοζύγιο Μάζας

$$\sum_{\text{Εισροές}} Q_i c_i - \sum_{\text{Εκροές}} Q_i c_i + \int_{CV} r dV = \frac{d}{dt} \left[\int_{CV} c dV \right]$$

όπου r [M/L³t] είναι ο ρυθμός αντίδρασης (ή ρυθμός παραγωγής) της ουσίας i στον όγκο ελέγχου (CV), V [L³] ο όγκος ελέγχου. Το c στον όρο συσσώρευσης είναι η συγκέντρωση μέσα στο CV και, γενικά, είναι διαφορετική από τις συγκεντρώσεις στις διάφορες ροές εισροής και εκροής.

Για συστήματα όπου υπάρχει συνεχής τροφοδότηση και πλήρης ανάμιξη των ρευστών στο CV, η συγκέντρωση c και κατ' επέκταση ο ρυθμός αντίδρασης r δεν εξαρτώνται από τη θέση στο CV. Επομένως, τα δύο ολοκληρώματα στο παραπάνω γενικευμένο ισοζύγιο μάζας μπορούν να εξαλειφθούν και η εξίσωση του ισοζυγίου μάζας απλουστεύεται ως εξής:

$$\sum_{\text{Εισροές}} Q_i c_i - \sum_{\text{Εκροές}} Q_i c_i + rV = \frac{d(cV)}{dt}$$

Κλίμακα Διεργασίας και Ισοζύγια Μάζας

Υπάρχουν μακροσκοπικά, μικροσκοπικά και μοριακά ισοζύγια μάζας, τα οποία προσδιορίζονται ανάλογα με την κλίμακα της διεργασίας.

Τα **μακροσκοπικά ισοζύγια** διαμορφώνονται σε ένα όγκο ελέγχου μεγάλης κλίμακας όταν δεν δίνεται έμφαση στις χωρικές μεταβολές των παραμέτρων που διέπουν τη φυσικοχημική διεργασία, αλλά στις χρονικές διακυμάνσεις, ή στην μεταφορά μάζας μεταξύ γειτονικών συστημάτων.

Τα **μικροσκοπικά ισοζύγια** περιορίζονται σε ένα στοιχειώδη ή διαφορετικό όγκο ελέγχου και επιλέγονται όταν οι χωρικές μεταβολές είναι ουσιαστικές.

Τα **μοριακά ισοζύγια** μάζας επιλέγονται όταν το ενδιαφέρον μας περιορίζεται σε χωρικές μεταβολές μοριακής κλίμακας.

Μακροσκοπικά ισοζύγια μάζας

Εξετάζουμε την περίπτωση μιας λίμνης με όγκο V στην οποία εισρέουν τα νερά ενός μικρού καταρράκτη με σταθερή ογκομετρική παροχή Q , ενώ ένα ποτάμι τροφοδοτείται από τη λίμνη με σταθερή ογκομετρική παροχή Q . Το νερό της λίμνης αναμιγνύεται αρκετά καλά εξαιτίας σταθερών τοπικών ανέμων και αθλητικών δραστηριοτήτων (κολύμπι, κωπηλασία, ιστιοπλοΐα) που λαμβάνουν χώρα στη λίμνη. Το νερό του καταρράκτη περιέχει μια διαλυμένη ουσία A σε συγκέντρωση c_{A1} . Η μαθηματική έκφραση που περιγράφει τη συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας A στο ποτάμι σε μόνιμη κατάσταση μπορεί να βρεθεί με τη βοήθεια ενός μακροσκοπικού ισοζυγίου μάζας. Για το ισοζύγιο μάζας θεωρούμε τη λίμνη ως έναν αντιδραστήρα συνεχούς τροφοδότησης και πλήρους ανάμιξης (CMFR). Επίσης εξετάζουμε δύο πιθανές περιπτώσεις όπου η χημική ουσία A αντιδρά με συστατικά της λίμνης βάσει μιας μονόδρομης αντίδρασης είτε πρώτης τάξης ($A \rightarrow B$) είτε δεύτερης τάξης ($2A \rightarrow B$).



Σχήμα 3.24: Σχηματική απεικόνιση λίμνης στην οποία εισρέει καταρράκτης ογκομετρικής παροχής Q . Ο καταρράκτης περιέχει μία ουσία A σε συγκέντρωση c_{A1} . Η λίμνη τροφοδοτεί ένα ποτάμι με ογκομετρική παροχή Q όπου η συγκέντρωση της ουσίας A είναι c_{A2} .

Για ένα όγκο ελέγχου που περιέχει όλη τη λίμνη, το μακροσκοπικό ισοζύγιο μάζας για την ουσία A με συγκέντρωση c_A και ρυθμό αντίδρασης $r(c_A)$, είναι:

$$Qc_{A1} - Qc_{A2} + Vr(c_A) = V \frac{dc_A}{dt}$$

$$\Rightarrow Q(c_{A1} - c_{A2}) + Vr(c_A) = V \frac{dc_A}{dt}$$

Σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης και με την παραδοχή ότι η λίμνη συμπεριφέρεται ως ένας αντιδραστήρας CMFR ισχύει η παρακάτω σχέση:

$$c_A = c_{A2}$$

και το ισοζύγιο μάζας για την ουσία A μπορεί να μετατραπεί ως εξής:

$$Q(c_{A1} - c_{A2}) + Vr(c_{A2}) = 0$$

Διαιρώντας με Qc_{A2} προκύπτει:

$$\frac{c_{A1}}{c_{A2}} - 1 + \frac{V}{Q} \frac{r(c_{A2})}{c_{A2}} = 0$$

Μονόδρομη αντίδραση πρώτης τάξης τύπου $A \rightarrow B$

$$-r(c_{A2}) = \lambda_1 c_{A2}$$

Τότε η παραπάνω εξίσωση για το ισοζύγιο μάζας τροποποιείται ως εξής:

$$\frac{c_{A1}}{c_{A2}} = 1 + \frac{\lambda_1 V}{Q}$$

Αναδιάταξη της παραπάνω εξίσωσης δίνει τη σχέση για τη συγκέντρωση της ουσίας A στο ποτάμι όταν η αντίδραση είναι πρώτης τάξης:

$$c_{A2} = \frac{c_{A1}}{1 + \lambda_1 V / Q}$$

**Μονόδρομη αντίδραση δεύτερης τάξης τύπου
 $2A \rightarrow B$**

$$-r(c_A) = \lambda_2 c_A^2 = \lambda_2 c_{A_2}^2$$

Τότε η παραπάνω εξίσωση για το ισοζύγιο μάζας τροποποιείται ως εξής:

$$\lambda_2 \frac{V}{Q} = \frac{c_{A_1}}{c_{A_2}^2} - \frac{1}{c_{A_2}}$$
$$\Rightarrow \lambda_2 \frac{V}{Q} = \frac{c_{A_1} - c_{A_2}}{c_{A_2}^2}$$

Αναδιάταξη της παραπάνω εξίσωσης δίνει:

$$c_{A_2}^2 \lambda_2 \frac{V}{Q} + c_{A_2} - c_{A_1} = 0$$
$$\Rightarrow c_{A_2} = \frac{-1 \pm \sqrt{1 + 4c_{A_1} \lambda_2 V/Q}}{2\lambda_2 V/Q}$$

Κρατώντας μόνο τη θετική λύση, η επιθυμητή σχέση για τη συγκέντρωση της ουσίας A στο ποτάμι όταν η αντίδραση είναι δεύτερης τάξης είναι:

$$c_{A_2} = \frac{Q}{2\lambda_2 V} \left[-1 + \left(1 + \frac{4c_{A_1} \lambda_2 V}{Q} \right)^{1/2} \right]$$

Ο λόγος V/Q [t] αντιστοιχεί στο χρόνο παραμονής (αντίδρασης) της ουσίας A.

Παράδειγμα 3.17

Για τη λίμνη του Σχήματος 3.24 η αρχική συγκέντρωση της ουσίας A στη λίμνη είναι c_{A0}^* . Με τη βοήθεια ενός μακροσκοπικού ισοζυγίου μάζας για την ουσία A σε μη-μόνιμη κατάσταση, να βρεθεί η μαθηματική έκφραση που περιγράφει συναρτήσει του χρόνου τη συγκέντρωση της ουσίας A στο ποτάμι, c_{A2} . Θεωρείστε ότι η συγκέντρωση της ουσίας A στον καταρράκτη, c_{A1} , παραμένει αμετάβλητη στο χρόνο ($c_{A1} \neq f(t)$), υπάρχει πλήρης ανάμιξη του νερού στη λίμνη και ότι η ουσία A αντιδρά στη λίμνη με μια μονόδρομη αντίδραση πρώτης τάξης, τύπου $A \rightarrow B$, με ρυθμό αντίδρασης $-r(c_A) = \lambda_1 c_A$.

Λύση:

Βάσει της εξίσωσης (3.141), το μακροσκοπικό ισοζύγιο μάζας για την ουσία A είναι:

$$Qc_{A1} - Qc_{A2} + Vr(c_A) = V \frac{dc_A}{dt} \quad (\Pi 1)$$

Βάσει της παραδοχής ότι το νερό της λίμνης αναμιγνύεται πλήρως, δηλαδή η λίμνη συμπεριφέρεται σαν ένας αντιδραστήρας CMFR, ισχύει η παρακάτω σχέση:

$$c_A = c_{A2} \quad (\Pi 2)$$

και ο ρυθμός αντίδρασης είναι:

$$-r(c_A) = \lambda_1 c_A = \lambda_1 c_{A2} \quad (\Pi 3)$$

Αντικατάσταση των εξισώσεων (Π2) και (Π3) στην (Π1) δίνει:

$$\Rightarrow c_{A1} - c_{A2} \left(1 + \lambda_1 \frac{V}{Q} \right) = \frac{V}{Q} \frac{dc_{A2}}{dt}$$

$$\Rightarrow \int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_{A2}}{c_{A1} - c_{A2} (1 + \lambda_1 V/Q)} = \frac{Q}{V} \int_0^t dt$$

Η παραπάνω εξίσωση ολοκληρώνεται και δίνει:

$$\Rightarrow \frac{-1}{(1 + \lambda_1 V/Q)} \ln \left[c_{A1} - c_{A2} \left(1 + \lambda_1 \frac{V}{Q} \right) \right] \Big|_{c_{A0}}^{c_{A2}} = \frac{Qt}{V}$$

$$\Rightarrow \frac{-1}{(1 + \lambda_1 V/Q)} \ln \left[\frac{c_{A1} - c_{A2} (1 + \lambda_1 V/Q)}{c_{A1} - c_{A0}^* (1 + \lambda_1 V/Q)} \right] = \frac{Qt}{V}$$

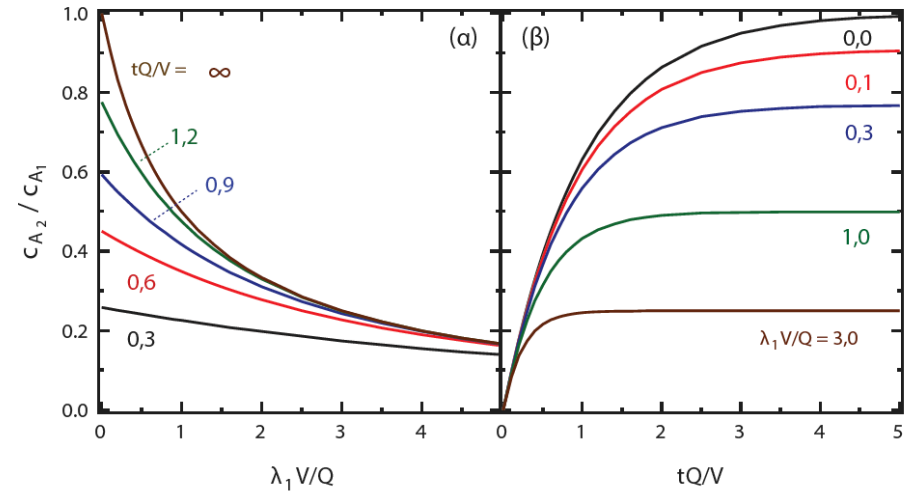
$$\Rightarrow \frac{c_{A1} - c_{A2} (1 + \lambda_1 V/Q)}{c_{A1} - c_{A0}^* (1 + \lambda_1 V/Q)} = \exp \left[- \left(1 + \frac{\lambda_1 V}{Q} \right) \frac{Qt}{V} \right]$$

$$\Rightarrow c_{A_2} \left(1 + \frac{\lambda_1 V}{Q} \right) = c_{A_1} - \left\{ c_{A_1} - c_{A_0}^* \left(1 + \frac{\lambda_1 V}{Q} \right) \right\} \exp \left[- \left(1 + \frac{\lambda_1 V}{Q} \right) \frac{Qt}{V} \right]$$

$$\Rightarrow c_{A_2} = \frac{c_{A_1}}{1 + \lambda_1 V/Q} - \left\{ \frac{c_{A_1}}{1 + \lambda_1 V/Q} - c_{A_0}^* \right\} \exp \left[- \left(1 + \frac{\lambda_1 V}{Q} \right) \frac{Qt}{V} \right] \quad (\text{Π4})$$

Για μεγάλους χρόνους ($t \rightarrow \infty$), ο δεύτερος όρος στο δεξί σκέλος της εξίσωσης (Π4) τείνει στο μηδέν κι εξαφανίζεται, γιατί το σύστημα βρίσκεται σε μόνιμη κατάσταση.

Η κανονικοποιημένη συγκέντρωση c_{A_2}/c_{A_1} σε μη-μόνιμη κατάσταση όπως προβλέπεται από την εξίσωση (Π4) απεικονίζεται στο Σχήμα Π3.17 για την περίπτωση όπου $c_{A_0}^* = 0$. Στο Σχήμα Π3.17α η καμπύλη για $tQ/V = \infty$ αντιστοιχεί σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης. Στο Σχήμα Π3.17β η καμπύλη για $\lambda_1 V/Q = 0$ περιγράφει την κανονικοποιημένη συγκέντρωση ενός ιχνηθέτη (μη-αντιδρούσα ουσία).



Σχήμα Π3.17: Συμπεριφορά της κανονικοποιημένης συγκέντρωσης c_{A_2}/c_{A_1} σε μη-μόνιμη κατάσταση, συναρτήσει του: (α) $\lambda_1 V/Q$ για διάφορες τιμές του όρου tQ/V και (β) tQ/V για διάφορες τιμές του όρου $\lambda_1 V/Q$. Εδώ $c_{A_0}^* = 0$.

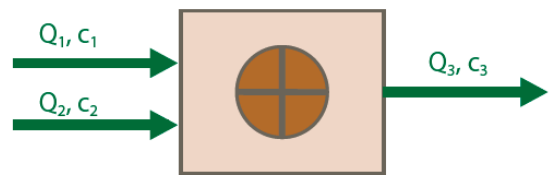
Παράδειγμα 3.18

Δύο ρεύματα νερού με διαφορετική σκληρότητα, η οποία εκφράζεται σε mg/L ισοδύναμου CaCO_3 (Χρυσικόπουλος, 2018), αναμιγνύονται όπως φαίνεται στο Σχήμα Π3.17. Το πρώτο ρεύμα νερού έχει ογκομετρική παροχή $Q_1=10 \text{ L/s}$ με ολική σκληρότητα $c_1=340 \text{ mg/L CaCO}_3$ και το δεύτερο ρεύμα νερού έχει $Q_2=20 \text{ L/s}$ με $c_2=150 \text{ mg/L CaCO}_3$. Μπορεί το νερό που θα προκύψει να χαρακτηριστεί ως μέτριο σε σχέση με τη σκληρότητά του; Χρησιμοποιείστε τα δεδομένα του Πίνακα Π3.17 που παρουσιάζει τις διαβαθμίσεις της σκληρότητας των νερών.

Πίνακας Π3.18: Κατηγορίες νερών λόγω σκληρότητας*

Κατηγορία	Ολική σκληρότητα (mg/L CaCO_3)
Μαλακά	0-75
Μέτρια	75-150
Σκληρά	150-300
Πολύ σκληρά	> 300

*Πηγή: Sawyer et al. (2003, p.564)



Σχήμα Π3.18: Ανάμιξη δύο ρευμάτων νερού με διαφορετική παροχή και σκληρότητα.

Λύση:

Βάσει της εξίσωσης (3.141), το μακροσκοπικό ισοζύγιο μάζας για τη σκληρότητα σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης είναι:

$$(Q_1 c_1 + Q_2 c_2) - Q_3 c_3 + 0 = 0 \Rightarrow$$

$$\left. \begin{aligned} Q_1 c_1 + Q_2 c_2 &= Q_3 c_3 \\ Q_3 &= Q_1 + Q_2 \end{aligned} \right\} \Rightarrow Q_1 c_1 + Q_2 c_2 = (Q_1 + Q_2) c_3$$

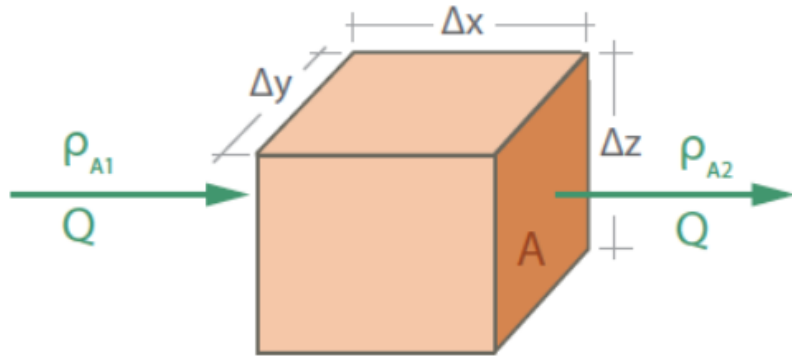
$$\Rightarrow c_3 = \frac{Q_1 c_1 + Q_2 c_2}{Q_1 + Q_2} = \frac{(10 \text{ L/s})(340 \text{ mg/L}) + (20 \text{ L/s})(150 \text{ mg/L})}{10 \text{ L/s} + 20 \text{ L/s}}$$

$$\Rightarrow c_3 = 213,3 \frac{\text{mg CaCO}_3}{\text{L}} \cdot$$

Το νερό εξακολουθεί να παραμένει σκληρό (σύμφωνα με τα δεδομένα του Πίνακα Π3.18) ενώ για να παραχθεί νερό με μέτρια σκληρότητα απαιτείται μεγαλύτερη αραιώση (ή ανάμιξη με μαλακότερο νερό).

Μικροσκοπικά ισοζύγια μάζας

Μικροσκοπικά ισοζύγια βασισμένα σε ένα στοιχειώδη όγκο ελέγχου χρησιμοποιούνται για να βρεθούν εξισώσεις που περιγράφουν τη μεταφορά μάζας σε συστήματα ρευστών. Εξετάζουμε την περίπτωση μεταφοράς μιας ουσίας A διαλυμένης σε νερό. Χρησιμοποιούμε ένα στοιχειώδη όγκο ελέγχου $V [L^3]$ με διαστάσεις $\Delta x [L]$, $\Delta y [L]$ και $\Delta z [L]$ στις καρτεσιανές κατευθύνσεις x , y και z , αντίστοιχα και επιφάνεια $A = \Delta y \Delta z [L^2]$ κάθετη στην κατεύθυνση x .



Στοιχειώδης όγκος ελέγχου για μικροσκοπικό ισοζύγιο μαζικής συγκέντρωσης.

(1) Μικροσκοπικό ισοζύγιο μάζας με μαζική συγκέντρωση:

Για τον όγκο ελέγχου $V = \Delta x \Delta y \Delta z [L^3]$ το μικροσκοπικό ισοζύγιο μάζας για την ουσία A με μαζική συγκέντρωση $\rho_A [M/L^3]$, ογκομετρική παροχή $Q [L^3/t]$ και ρυθμό παραγωγής ή αντίδρασης $r(\rho_A) [M/L^3t]$, είναι:

$$Q\rho_{A1} - Q\rho_{A2} + Vr(\rho_A) = V \frac{\partial \rho_A}{\partial t}$$

$$\Rightarrow \frac{Q}{V}(\rho_{A1} - \rho_{A2}) + r(\rho_A) = \frac{\partial \rho_A}{\partial t}$$

Δεδομένου ότι

$$\left. \begin{array}{l} V = \Delta x \times \Delta y \times \Delta z \\ A = \Delta y \times \Delta z \end{array} \right\} \Rightarrow V = A \times \Delta x$$

$$Q = \frac{\Delta x \times \Delta y \times \Delta z}{t}$$

$$U_x = \frac{\Delta x}{t}$$

Ο πρώτος όρος της εξίσωσης ισοζυγίου μάζας μετατρέπεται ως εξής:

$$\frac{Q}{A \times \Delta x} (\rho_{A_1} - \rho_{A_2}) = \frac{\Delta x}{t} \frac{(\rho_{A_1} - \rho_{A_2})}{\Delta x} = U_x \frac{(\rho_{A_1} - \rho_{A_2})}{\Delta x} \bigg|_{\lim_{\Delta x \rightarrow 0}} = -U_x \frac{\partial \rho_A}{\partial x}$$

και θεωρώντας ότι η ταχύτητα του συστατικού A, u_A [L/t], ισούται με την ταχύτητα του νερού, U_x [L/t], το ισοζύγιο μάζας παίρνει τη μορφή:

$$-U_x \frac{\partial \rho_A}{\partial x} + r(\rho_A) = \frac{\partial \rho_A}{\partial t}$$

Ο μαζικός ρυθμός μεταφοράς του συστατικού A, $\dot{m}_A^n$ [M/L²·t], έχει οριστεί ως εξής:

$$\dot{m}_A^n = \rho_A u_A$$

$$\dot{m}_A^n = j_A^m + \rho_A u^m$$

όπου j_A^m [M/L²·t] είναι ο μαζικός ρυθμός διάχυσης του συστατικού A και u^m [L/t] η μέση μαζική ταχύτητα. Το μονοδιάστατο ισοζύγιο μαζικής συγκέντρωσης παίρνει τη μορφή:

$$-\frac{\partial}{\partial x} \dot{m}_A^n + r(\rho_A) = \frac{\partial \rho_A}{\partial t}$$

Το τρισδιάστατο μικροσκοπικό ισοζύγιο μαζικής συγκέντρωσης είναι:

$$-\nabla \cdot \dot{m}_A^n + r(\rho_A) = \frac{\partial \rho_A}{\partial t}$$

όπου ο διανυσματικός τελεστής ανάδελτα (del operator) ορίζεται ως ακολούθως:

$$\nabla \equiv \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right)^T \equiv \mathbf{i} \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial z}$$

Γενικευμένο μικροσκοπικό ισοζύγιο μάζας με μαζική συγκέντρωση

$$-\nabla \cdot (j_A^m + \rho_A u^m) + r(\rho_A) = \frac{\partial \rho_A}{\partial t}$$

$$\Rightarrow \underbrace{-\nabla \cdot j_A^m}_{\text{Διάχυση}} - \underbrace{\nabla \cdot \rho_A u^m}_{\text{Συναγωγή}} + \underbrace{r(\rho_A)}_{\text{Παραγωγή}} = \underbrace{\frac{\partial \rho_A}{\partial t}}_{\text{Συσσώρευση}}$$

όπου για το μαζικό ρυθμό διάχυσης του συστατικού A μπορεί να χρησιμοποιηθεί ο πρώτος νόμος του Fick συναρτήσει του κλάσματος μάζας:

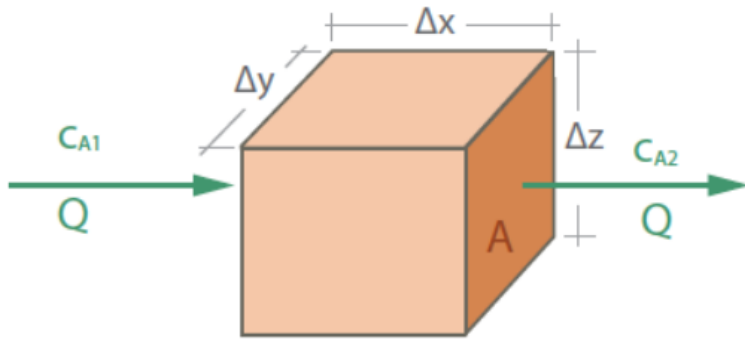
$$j_A^m = -\rho \mathcal{D}_{AB} \frac{\partial \omega_A}{\partial x} = -\mathcal{D}_{AB} \frac{\partial \rho_A}{\partial x}$$

(2) Μικροσκοπικό ισοζύγιο μάζας με γραμμομοριακή συγκέντρωση:

Για ένα όγκο ελέγχου $V = \Delta x \Delta y \Delta z$ [L^3], το μικροσκοπικό ισοζύγιο μάζας για την ουσία A με γραμμομοριακή συγκέντρωση c_A [M/L^3], ογκομετρική παροχή Q [L^3/t] και ρυθμό παραγωγής ή αντίδρασης $r(c_A)$ [M/L^3t], είναι:

$$Qc_{A1} - Qc_{A2} + Vr(c_A) = V \frac{dc_A}{dt}$$

$$\Rightarrow \frac{Q}{V}(c_{A1} - c_{A2}) + r(c_A) = \frac{dc_A}{dt}$$



Στοιχειώδης όγκος ελέγχου για μικροσκοπικό ισοζύγιο γραμμομοριακής συγκέντρωσης.

Ο πρώτος όρος της εξίσωσης ισοζυγίου μάζας μετατρέπεται ως εξής:

$$\frac{Q}{A \cdot \Delta x}(c_{A1} - c_{A2}) = \frac{\Delta x}{t} \frac{(c_{A1} - c_{A2})}{\Delta x} = U_x \frac{(c_{A1} - c_{A2})}{\Delta x} \Bigg|_{\lim_{\Delta x \rightarrow 0}} = -U_x \frac{\partial c_A}{\partial x}$$

Επομένως, το ισοζύγιο μάζας παίρνει τη μορφή:

$$-\frac{\partial(c_A u_A)}{\partial x} + r(c_A) = \frac{\partial c_A}{\partial t}$$

Ο γραμμομοριακός ρυθμός μεταφοράς του συστατικού A, N_A [$M/L^2 \cdot t$], έχει οριστεί ως εξής:

$$N_A = c_A u_A$$

$$N_A = J_A^M + c_A u^M$$

όπου J_A^M [$M/L^2 \cdot t$] είναι ο γραμμομοριακός ρυθμός διάχυσης του συστατικού A και u^M [L/t] η μέση γραμμομοριακή ταχύτητα.

Πίνακας 1.4: Διάφορες εξισώσεις γραμμομορίων και μάζας.

Εξισώσεις γραμμομορίων		Εξισώσεις μάζας	
Γραμμομοριακή συγκέντρωση	$c_i = \frac{n_i}{V} \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right]$	Μαζική συγκέντρωση	$\rho_i = \frac{m_i}{V} \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right]$
Γραμμομοριακό κλάσμα	$x_i = \frac{c_i}{c} = \frac{n_i}{n}$	Κλάσμα μάζας	$\omega_i = \frac{\rho_i}{\rho} = \frac{m_i}{m}$
Λόγος γραμμομορίων	$X_i = \frac{c_i}{c - c_i} = \frac{x_i}{1 - x_i}$	Λόγος μαζών	$\Omega_i = \frac{\rho_i}{\rho - \rho_i} = \frac{\omega_i}{1 - \omega_i}$
Μέση γραμμομοριακή ταχύτητα	$u^M = \sum_{i=1}^n x_i u_i \left[\frac{\text{m}}{\text{s}} \right]$	Μέση μαζική ταχύτητα	$u^m = \sum_{i=1}^n \omega_i u_i \left[\frac{\text{m}}{\text{s}} \right]$
Γραμμομοριακή ταχύτητα διάχυσης	$u_{i,\delta\alpha\chi}^M = u_i - u^M \left[\frac{\text{m}}{\text{s}} \right]$	Μαζική ταχύτητα διάχυσης	$u_{i,\delta\alpha\chi}^m = u_i - u^m \left[\frac{\text{m}}{\text{s}} \right]$
Γραμμομοριακός ρυθμός διάχυσης	$J_i^M = c_i u_{i,\delta\alpha\chi}^M \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right]$	Μαζικός ρυθμός διάχυσης	$j_i^m = \rho_i u_{i,\delta\alpha\chi}^m \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right]$
Ρυθμός μεταφοράς γραμμομορίων	$N_i = c_i u_i \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right]$ $N_i = J_i^M + c_i u^M \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right]$	Ρυθμός ροής μάζας	$\dot{m}_i^n = \rho_i u_i \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right]$ $\dot{m}_i^n = j_i^m + \rho_i u^m \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right]$

Το μονοδιάστατο μικροσκοπικό ισοζύγιο γραμμομοριακής συγκέντρωσης παίρνει τη μορφή:

$$-\frac{\partial}{\partial x} N_A + r(c_A) = \frac{\partial c_A}{\partial t}$$

Επίσης το τρισδιάστατο μικροσκοπικό ισοζύγιο γραμμομοριακής συγκέντρωσης είναι:

$$-\nabla \cdot \mathbf{N}_A + r(c_A) = \frac{\partial c_A}{\partial t}$$

Γενικευμένο μικροσκοπικό ισοζύγιο γραμμομοριακής συγκέντρωσης

$$-\nabla \cdot (\mathbf{J}_A^M + c_A \mathbf{u}^M) + r(c_A) = \frac{\partial c_A}{\partial t}$$

$$\Rightarrow \underbrace{-\nabla \cdot \mathbf{J}_A^M}_{\text{Διάχυση}} - \underbrace{\nabla \cdot c_A \mathbf{u}^M}_{\text{Συναγωγή}} + \underbrace{r(c_A)}_{\text{Παραγωγή}} = \underbrace{\frac{\partial c_A}{\partial t}}_{\text{Συσσώρευση}}$$

όπου για το γραμμομοριακό ρυθμό διάχυσης του συστατικού A μπορεί να χρησιμοποιηθεί ο πρώτος νόμος του Fick συναρτήσει του γραμμομοριακού κλάσματος:

$$\mathbf{J}_A^M = -c \mathcal{D}_{AB} \frac{\partial x_A}{\partial x} = -\mathcal{D}_{AB} \frac{\partial c_A}{\partial x}$$

Παράδειγμα 3.19

Χρησιμοποιώντας ένα μονοδιάστατο μικροσκοπικό ισοζύγιο μάζας με γραμμομοριακή συγκέντρωση, να αναπτυχθεί η μαθηματική εξίσωση που περιγράφει το δεύτερο νόμο του Fick (3.4). Θεωρήστε ότι η οποιαδήποτε μεταφορά μάζας οφείλεται κατ' εξοχή στη διάχυση του συστατικού A γιατί το ρευστό που περιέχει τη διαλυμένη ουσία A είναι ακίνητο και ότι η ουσία A είναι ένας συντηρητικός ιχνηθέτης (δεν αντιδρά και δεν παράγεται στο στοιχειώδη όγκο ελέγχου).

Λύση:

Το μονοδιάστατο μικροσκοπικό ισοζύγιο γραμμομοριακής συγκέντρωσης δίνεται από τη σχέση (3.168):

$$-\frac{\partial}{\partial x} N_A + r(c_A) = \frac{\partial c_A}{\partial t} \quad (\text{Π1})$$

Επίσης βάσει της παραδοχής ότι η ουσία A δεν αντιδρά και δεν παράγεται, τότε ισχύει η σχέση:

$$r(c_A) = 0 \quad (\text{Π2})$$

Επειδή το ρευστό είναι στάσιμο, δεν υπάρχει μέση γραμμομοριακή ταχύτητα $u^M=0$, και η εξίσωση για το ρυθμό μεταφοράς γραμμομορίων απλουστεύει ως εξής:

$$N_A = J_A^M + c_A u^M = J_A^M \quad (\text{Π3})$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (Π1)-(Π3) προκύπτει:

$$\begin{aligned} -\frac{\partial}{\partial x} J_A^M + 0 &= \frac{\partial c_A}{\partial t} \\ \Rightarrow \frac{\partial c_A}{\partial t} &= -\frac{\partial}{\partial x} J_A^M \end{aligned} \quad (\text{Π4})$$

όπου για το γραμμομοριακό ρυθμό διάχυσης J_A^M του συστατικού A χρησιμοποιείται ο πρώτος νόμος του Fick (3.2):

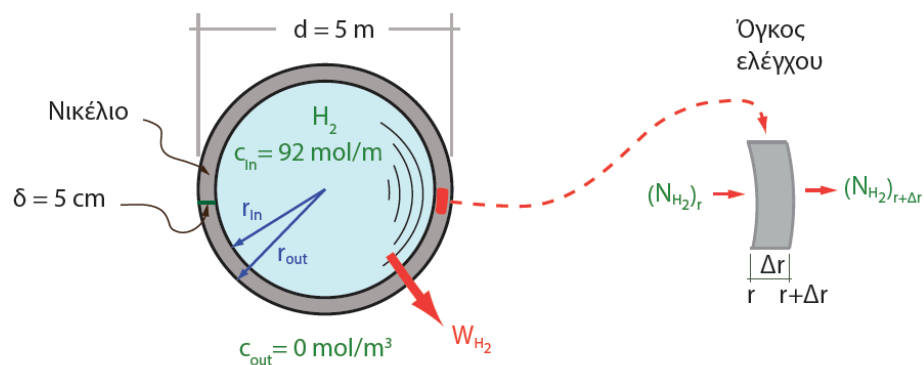
$$J_A^M = -D_{AB} \frac{\partial c_A}{\partial x} \quad (\text{Π5})$$

Αντικαθιστώντας την εξίσωση (Π5) στην (Π4) και θεωρώντας ότι ο συντελεστής μοριακής διάχυσης δεν εξαρτάται από την καρτεσιανή συντεταγμένη x, προκύπτει η εξίσωση η οποία είναι γνωστή ως ο δεύτερος νόμος του Fick:

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{\partial c_A}{\partial t} &= -\frac{\partial}{\partial x} \left(-D_{AB} \frac{\partial c_A}{\partial x} \right) \\ \Rightarrow \frac{\partial c_A}{\partial t} &= D_{AB} \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} \quad . \end{aligned}$$

Παράδειγμα 3.20

Αέριο υδρογόνο (A) είναι αποθηκευμένο σε ένα σφαιρικό δοχείο υπό πίεση στους 438 K. Το δοχείο είναι κατασκευασμένο από νικέλιο (B) και έχει εξωτερική διάμετρο $d=5$ m και πάχος $\delta=5$ cm, όπως φαίνεται στο Σχήμα Π3.20. Η γραμμομοριακή συγκέντρωση του υδρογόνου στο εσωτερικό του δοχείου είναι $c_{in}=92$ mol/m³ και στον εξωτερικό χώρο είναι αμελητέα $c_{out}\approx 0$ mol/m³. Να αναπτύξετε την εξίσωση που περιγράφει το συνολικό ρυθμό μεταφοράς υδρογόνου διαμέσου του σφαιρικού περιβλήματος ($W_A=N_A S$ [M/t], όπου S [L²] είναι η επιφάνεια του σφαιρικού περιβλήματος) συναρτήσει του συντελεστή διάχυσης. Επίσης να προσδιορίσετε την τιμή του W_A . Ο δυαδικός συντελεστής διάχυσης του υδρογόνου στο νικέλιο στους 438 K είναι $\mathcal{D}_{AB}=1,0\times 10^{-12}$ m²/s. Θεωρείστε ότι δεν υπάρχει διάχυση μορίων νικελίου και ότι δεν υπάρχουν χημικές αντιδράσεις στο περίβλημα του νικελίου.



Σχήμα Π3.20: Διάχυση υδρογόνου διαμέσου περιβλήματος σφαιρικού δοχείου.

Λύση:

Αρχίζουμε με ένα μικροσκοπικό σφαιρικό ισοζύγιο γραμμομοριακής συγκέντρωσης βάσει του Σχήματος Π3.20:

$$\left. \begin{aligned} (N_{H_2} S)_r - (N_{H_2} S)_{r+\Delta r} + 0 &= 0 \\ N_{H_2} = J_{H_2} &= -\mathcal{D}_{AB} \frac{dc_{H_2}}{dr} \\ S &= 4\pi r^2 \end{aligned} \right\} \Rightarrow -\left[\mathcal{D}_{AB} \frac{dc_{H_2}}{dr} (4\pi r^2) \right]_r + \left[\mathcal{D}_{AB} \frac{dc_{H_2}}{dr} (4\pi r^2) \right]_{r+\Delta r} = 0$$

$$\Rightarrow \frac{1}{\Delta r} \left[\left(r^2 \frac{dc_{H_2}}{dr} \right)_{r+\Delta r} - \left(r^2 \frac{dc_{H_2}}{dr} \right)_r \right] = 0 \Rightarrow \frac{\Delta}{\Delta r} \left(r^2 \frac{dc_{H_2}}{dr} \right) = 0$$

Παίρνοντας το όριο $\lim \Delta r \rightarrow 0$ προκύπτει η εξίσωση:

$$\Rightarrow \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dc_{H_2}}{dr} \right) = 0$$

Ολοκληρώνοντας σταδιακά δυο φορές δίνει:

$$\begin{aligned} r^2 \frac{dc_{H_2}}{dr} &= \Omega_1 \Rightarrow dc_{H_2} = \frac{\Omega_1}{r^2} dr \\ \Rightarrow c_{H_2} &= -\frac{\Omega_1}{r} + \Omega_2 \end{aligned} \quad (Π1)$$

Οι σταθερές Ω_1 και Ω_2 βρίσκονται με την εφαρμογή των οριακών συνθηκών:

$$r = r_{in} : \quad c_{H_2} = (c_{H_2})_{in} \quad (Π2)$$

$$r = r_{out} : \quad c_{H_2} = (c_{H_2})_{out} \quad (\Pi 3)$$

Εφαρμόζοντας την οριακή συνθήκη (Π2) στην εξίσωση (Π1) προκύπτει:

$$(c_{H_2})_{in} = -\frac{\Omega_1}{r_{in}} + \Omega_2 \Rightarrow \Omega_2 = (c_{H_2})_{in} + \frac{\Omega_1}{r_{in}} \quad (\Pi 4)$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (Π1) και (Π4) και εφαρμόζοντας την οριακή συνθήκη (Π3) δίνει τη σταθερά Ω_1 :

$$(c_{H_2})_{out} = -\frac{\Omega_1}{r_{out}} + (c_{H_2})_{in} + \frac{\Omega_1}{r_{out}} \Rightarrow (c_{H_2})_{out} = (c_{H_2})_{in} + \Omega_1 \frac{r_{out} - r_{in}}{r_{in} r_{out}}$$

$$\Rightarrow \Omega_1 = \frac{r_{in} r_{out}}{r_{out} - r_{in}} [(c_{H_2})_{out} - (c_{H_2})_{in}] \quad (\Pi 5)$$

Αντικαθιστώντας την εξίσωση (Π5) στην (Π4) δίνει τη σταθερά Ω_2 :

$$\Omega_2 = (c_{H_2})_{in} + \frac{r_{out}}{r_{out} - r_{in}} [(c_{H_2})_{out} - (c_{H_2})_{in}]$$

$$\Rightarrow \Omega_2 = \frac{r_{out} (c_{H_2})_{out} - r_{in} (c_{H_2})_{in}}{r_{out} - r_{in}} \quad (\Pi 6)$$

Αντικαθιστώντας τις σταθερές Ω_1 και Ω_2 στην εξίσωση (Π1) προκύπτει η εξίσωση που περιγράφει την κατανομή της συγκέντρωσης του υδρογόνου στο περίβλημα του σφαιρικού δοχείου συναρτήσει της ακτίνας r :

$$c_{H_2} = -\frac{1}{r} \left(\frac{r_{in} r_{out}}{r_{out} - r_{in}} \right) [(c_{H_2})_{out} - (c_{H_2})_{in}] + \frac{r_{out} (c_{H_2})_{out} - r_{in} (c_{H_2})_{in}}{r_{out} - r_{in}} \quad (\Pi 7)$$

Η παράγωγος της παραπάνω εξίσωσης ως προς το r είναι:

$$\frac{dc_{H_2}}{dr} = \frac{1}{r^2} \left(\frac{r_{in} r_{out}}{r_{out} - r_{in}} \right) [(c_{H_2})_{out} - (c_{H_2})_{in}] \quad (\Pi 8)$$

Χρησιμοποιώντας την παράγωγο (Π8), ο συνολικός ρυθμός μεταφοράς υδρογόνου διαμέσου του σφαιρικού περιβλήματος βρίσκεται ως εξής:

$$\left. \begin{aligned} W_{H_2} &= N_{H_2} S \\ N_{H_2} &= J_{H_2} = -D_{AB} \frac{dc_{H_2}}{dr} \\ S &= 4\pi r^2 \end{aligned} \right\} \Rightarrow W_{H_2} = -D_{AB} \frac{1}{r^2} \left(\frac{r_{in} r_{out}}{r_{out} - r_{in}} \right) [(c_{H_2})_{out} - (c_{H_2})_{in}] (4\pi r^2)$$

$$\Rightarrow W_{H_2} = \frac{4\pi r_{in} r_{out} D_{AB}}{r_{out} - r_{in}} [(c_{H_2})_{in} - (c_{H_2})_{out}] \quad .$$

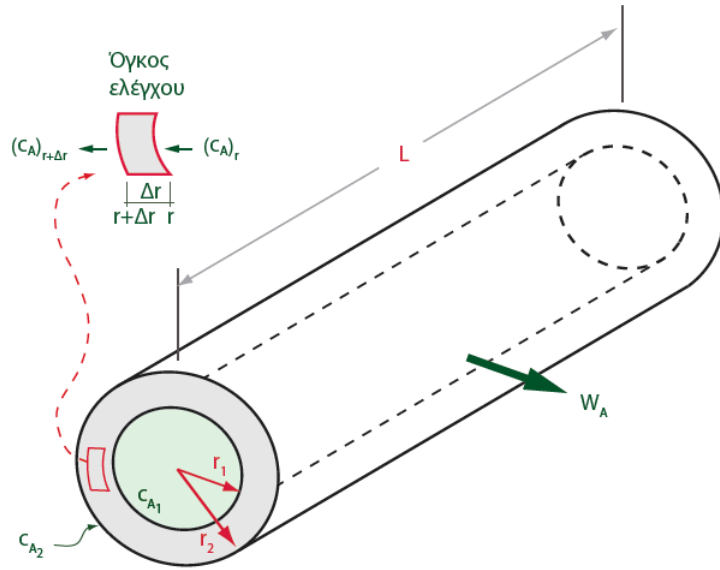
Επομένως η αριθμητική τιμή του συνολικού ρυθμού μεταφοράς προσδιορίζεται με αντικατάσταση των παραμέτρων στην παραπάνω εξίσωση:

$$W_{H_2} = \frac{4\pi (2,45 \text{ m})(2,50 \text{ m})}{(2,50 - 2,45) \text{ m}} \left(1 \times 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right) (92 - 0) \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

$$\Rightarrow W_{H_2} = 1,42 \times 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{s}} \quad .$$

Παράδειγμα 3.21

Ένα αέριο (A) μεταφέρεται υπογείως μέσα σε ένα κεραμικό κυλινδρικό αγωγό, μήκους L , με εσωτερική ακτίνα r_1 και εξωτερική ακτίνα r_2 (βλέπε Σχήμα Π3.21). Ο συντελεστής διάχυσης του A διαμέσου του αγωγού (B) είναι $\mathcal{D}_{AB}$, η συγκέντρωση του αερίου A στο εσωτερικό του αγωγού είναι c_{A_1} και στο εξωτερικό του αγωγού είναι c_{A_2} . Να εξαχθεί η εξίσωση που περιγράφει το συνολικό ρυθμό μεταφοράς (διαρροής) W_A του αερίου από τον κεραμικό κυλινδρικό αγωγό.



Σχήμα Π3.21: Διαρροή αερίου από κεραμικό κυλινδρικό αγωγό.

Λύση:

Αρχίζουμε με ένα μικροσκοπικό κυλινδρικό ισοζύγιο γραμμομοριακής συγκέντρωσης βάσει του Σχήματος Π3.21:

$$\left. \begin{aligned} (N_A S)_r - (N_A S)_{r+\Delta r} + 0 &= 0 \\ N_A = J_A = -\mathcal{D}_{AB} \frac{dc_A}{dr} \\ S &= 2\pi r L \end{aligned} \right\} \Rightarrow -\left[\mathcal{D}_{AB} \frac{dc_A}{dr} (2\pi r L) \right]_r + \left[\mathcal{D}_{AB} \frac{dc_A}{dr} (2\pi r L) \right]_{r+\Delta r} = 0$$

$$\frac{1}{\Delta r} \left[r \frac{dc_A}{dr} \Big|_{r+\Delta r} - r \frac{dc_A}{dr} \Big|_r \right] = 0 \Rightarrow \lim_{\Delta r \rightarrow 0} \frac{\Delta}{\Delta r} \left(r \frac{dc_A}{dr} \right) = 0$$

$$\Rightarrow \frac{d}{dr} \left(r \frac{dc_A}{dr} \right) = 0 \quad (\Pi 1)$$

Ολοκληρώνουμε την εξίσωση (Π1) σταδιακά δύο φορές:

$$r \frac{dc_A}{dr} = \Omega_1 \Rightarrow \frac{dc_A}{dr} = \frac{\Omega_1}{r} \Rightarrow dc_A = \Omega_1 \frac{dr}{r}$$

$$\Rightarrow c_A = \Omega_1 \ln(r) + \Omega_2 \quad (\Pi 2)$$

Οι σταθερές Ω_1 και Ω_2 βρίσκονται με την εφαρμογή των οριακών συνθηκών:

$$r = r_1 : \quad c_A = c_{A_1} \quad (\Pi 3)$$

$$r = r_2 : \quad c_A = c_{A_2} \quad (\Pi 4)$$

Εφαρμόζοντας τις οριακές συνθήκες (Π3) και (Π4) στην εξίσωση (Π2) προκύπτει:

$$c_{A1} = \Omega_1 \ln(r_1) + \Omega_2 \Rightarrow \Omega_2 = c_{A1} - \Omega_1 \ln(r_1) \quad (\Pi5)$$

$$c_{A2} = \Omega_1 \ln(r_2) + \Omega_2 \Rightarrow \Omega_1 = \frac{c_{A2} - \Omega_2}{\ln(r_2)} \quad (\Pi6)$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (Π5) και (Π6) βρίσκεται η σταθερά Ω_2 :

$$\begin{aligned} \Omega_2 &= c_{A1} - \left[\frac{c_{A2} - \Omega_2}{\ln(r_2)} \right] \ln(r_1) \Rightarrow \Omega_2 \left[1 - \frac{\ln(r_1)}{\ln(r_2)} \right] = c_{A1} - c_{A2} \left[\frac{\ln(r_1)}{\ln(r_2)} \right] \\ \Rightarrow \Omega_2 &= \frac{c_{A1} \ln(r_2)}{\ln(r_2) - \ln(r_1)} - \frac{c_{A2} \ln(r_2)}{\ln(r_2) - \ln(r_1)} \left[\frac{\ln(r_1)}{\ln(r_2)} \right] = \frac{c_{A1} \ln(r_2)}{\ln(r_2) - \ln(r_1)} - \frac{c_{A2} \ln(r_1)}{\ln(r_2) - \ln(r_1)} \\ \Rightarrow \Omega_2 &= \frac{c_{A1} \ln(r_2) - c_{A2} \ln(r_1)}{\ln(r_2 / r_1)} \quad (\Pi7) \end{aligned}$$

Αντικαθιστώντας την εξίσωση (Π7) στην (Π6) βρίσκεται η σταθερά Ω_1 :

$$\begin{aligned} \Omega_1 &= \frac{c_{A2}}{\ln(r_2)} - \frac{c_{A1}}{\ln(r_2 / r_1)} + \frac{c_{A2}}{\ln(r_2 / r_1)} \left[\frac{\ln(r_1)}{\ln(r_2)} \right] = \frac{c_{A2}}{\ln(r_2)} \left[1 + \frac{\ln(r_1)}{\ln(r_2 / r_1)} \right] - \frac{c_{A1}}{\ln(r_2 / r_1)} \\ \Rightarrow \Omega_1 &= \frac{c_{A2}}{\ln(r_2)} \left[\frac{\ln(r_2) - \ln(r_1) + \ln(r_1)}{\ln(r_2 / r_1)} \right] - \frac{c_{A1}}{\ln(r_2 / r_1)} \\ \Rightarrow \Omega_1 &= \frac{c_{A2} - c_{A1}}{\ln(r_2 / r_1)} \quad (\Pi8) \end{aligned}$$

Αντικαθιστώντας τις εξισώσεις (Π7) και (Π8) στην (Π2) προκύπτει η εξίσωση για τη συγκέντρωση c_A :

$$\begin{aligned} c_A &= \left[\frac{c_{A2} - c_{A1}}{\ln(r_2 / r_1)} \right] \ln(r) + \frac{c_{A1} \ln(r_2) - c_{A2} \ln(r_1)}{\ln(r_2 / r_1)} \\ \Rightarrow c_A &= \frac{c_{A2} \ln(r / r_1) - c_{A1} \ln(r / r_2)}{\ln(r_2 / r_1)} \quad (\Pi9) \end{aligned}$$

Ο συνολικός ρυθμός μεταφοράς (διαρροής) του αερίου από τον κεραμικό κυλινδρικό αγωγό δίνεται από τη σχέση:

$$\left. \begin{aligned} W_A &= N_A S \\ N_A &= J_A = -D_{AB} \frac{dc_A}{dr} \\ S &= 2\pi r L \end{aligned} \right\} \Rightarrow W_A = -2\pi r L D_{AB} \frac{dc_A}{dr} \quad (\Pi10)$$

Επομένως απαιτείται η αναλυτική έκφραση για την παράγωγο της συγκέντρωσης c_A ως προς το r :

$$\begin{aligned} \frac{dc_A}{dr} &= \frac{c_{A2}}{\ln(r_2 / r_1)} \frac{d}{dr} \ln\left(\frac{r}{r_1}\right) - \frac{c_{A1}}{\ln(r_2 / r_1)} \frac{d}{dr} \ln\left(\frac{r}{r_2}\right) \\ \Rightarrow \frac{dc_A}{dr} &= \frac{c_{A2}}{\ln(r_2 / r_1)} \left(\frac{r_1}{r}\right) \left(\frac{1}{r_1}\right) - \frac{c_{A1}}{\ln(r_2 / r_1)} \left(\frac{r_2}{r}\right) \left(\frac{1}{r_2}\right) \\ \Rightarrow \frac{dc_A}{dr} &= \left(\frac{1}{r}\right) \frac{c_{A2} - c_{A1}}{\ln(r_2 / r_1)} \quad (\Pi11) \end{aligned}$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (Π10) και (Π11) βρίσκεται η εξίσωση για το W_A :

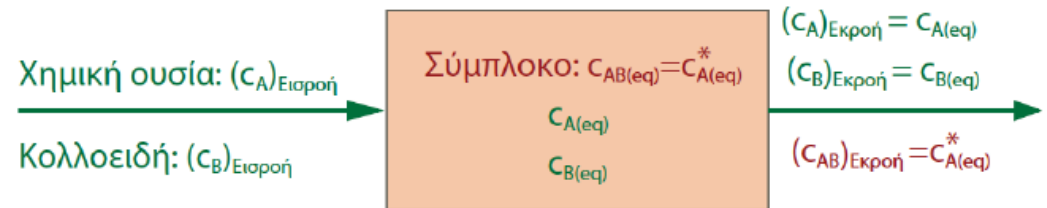
$$\begin{aligned} W_A &= -2\pi r L D_{AB} \left(\frac{1}{r}\right) \frac{c_{A2} - c_{A1}}{\ln(r_2 / r_1)} \\ \Rightarrow W_A &= -2\pi L D_{AB} \frac{c_{A2} - c_{A1}}{\ln(r_2 / r_1)} \cdot \end{aligned}$$

Μοριακά ισοζύγια μάζας

Μοριακά ισοζύγια χρησιμοποιούνται για ισορροπίες σε μοριακό επίπεδο, συνήθως όταν υπάρχει μία ή και περισσότερες αντιδράσεις. Δηλαδή υπάρχουν κάποια είδη που παράγονται και κάποια άλλα είδη που καταναλώνονται. Επομένως, στα μοριακά ισοζύγια πρέπει να ληφθούν υπόψη τα μόρια που παράγονται, καταναλώνονται, τροφοδοτούνται και παραμένουν. Μόλις υπολογιστεί ο όρος παραγωγής ή κατανάλωσης, οι άλλοι όροι μπορούν να υπολογιστούν από την αντιπροσωπευτική στοιχειομετρική εξίσωση.

Ένα παράδειγμα μοριακού ισοζυγίου είναι η περίπτωση αλληλεπίδρασης μεταξύ μιας χημικής ουσίας και κολλοειδών σε περιβαλλοντικά συστήματα. Όταν σε ένα εναίωρημα κολλοειδών (c_B) συνυπάρξει και μια χημική ουσία (c_A), αν οι συνθήκες το επιτρέπουν, τότε ένα ποσοστό της χημικής ουσίας προσροφάται στην επιφάνεια των κολλοειδών (c_A^*).

Γνωρίζοντας τη σχέση ισοθερμικής προσρόφησης για το συγκεκριμένο σύστημα, τότε μπορεί να υπολογιστεί η συγκέντρωση του συμπλόκου ουσίας-κολλοειδούς ($c_{AB(eq)}$) που σχηματίζεται ή αντίστοιχα η συγκέντρωση της προσροφημένης χημικής ουσίας στην επιφάνεια των κολλοειδών ($c_{A(eq)}^*$), καθώς και οι συγκεντρώσεις των κολλοειδών ($c_{B(eq)}$) και της χημικής ουσίας ($c_{A(eq)}$) που παραμένουν στο αιώρημα.



Στοιχειώδης όγκος ελέγχου για μοριακό ισοζύγιο προσρόφησης χημικής ουσίας A σε κολλοειδή B.

Επειδή η διαδικασία προσρόφησης βρίσκεται σε μόνιμη κατάσταση δεν υπάρχει συσσώρευση στο στοιχειώδη όγκο ελέγχου και ισχύει το μοριακό ισοζύγιο:

$$\text{Εισροή} - \text{Εκροή} + \text{Παραγωγή ή Αντίδραση} = 0$$

Για την προσροφημένη χημική ουσία στην επιφάνεια των κολλοειδών το μοριακό ισοζύγιο είναι:

$$0 - (c_A^*)_{\text{Εκροή}} + (c_A^*)_{\text{Παραγωγή}} = 0 \Rightarrow (c_A^*)_{\text{Παραγωγή}} = c_{A(\text{eq})}^*$$

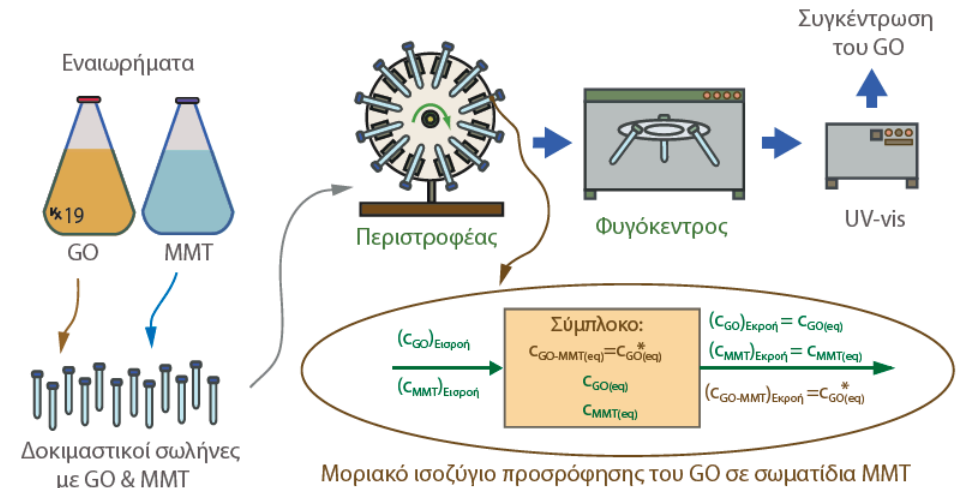
Δηλαδή η παραγωγή του συμπλόκου AB ισούται με τη συγκέντρωση της προσροφημένης χημικής ουσίας στην επιφάνεια των κολλοειδών.

Παράδειγμα 3.22

Η παραγωγή των τεχνητών νανოსωματιδίων, συμπεριλαμβανομένου και του οξειδίου του γραφενίου (GO), έχει αυξηθεί τα τελευταία χρόνια. Το GO είναι ένα δισδιάστατο νανოსωματίδιο άνθρακα με άφθονες οξυγονούχες ομάδες στις άκρες του και στην επιφάνειά του, το οποίο έχει δημιουργήσει τεράστιο ενδιαφέρον στις επιστημονικές κοινότητες εξαιτίας των ιδιαίτερων ηλεκτρικών, οπτικών και μηχανικών ιδιοτήτων του (Geim, 2009; Novoselov et al., 2004). Επομένως, λόγω της αυξανόμενης χρήσης του, το GO μπορεί άνετα να εμφανιστεί σε επιφανειακά καθώς και υπόγεια νερά. Πρόσφατη έρευνα εξέτασε την προσρόφηση του GO σε αιωρούμενα σε νερό αργιλικά σωματίδια και συγκεκριμένα σωματίδια μοντοριλλονίτη (MMT), ακολουθώντας τις πειραματικές διεργασίες που απεικονίζονται στο Σχήμα Π3.22, και παρατηρήθηκε ότι μια ισοθερμική προσρόφηση τύπου Freundlich χαρακτηρίζει ικανοποιητικά το συγκεκριμένο σύστημα (Syngouna et al., 2020). Η ισοθερμική προσρόφηση τύπου Freundlich είναι μία μη-γραμμική σχέση μεταξύ του προσροφημένου GO στα MMT σωματίδια, $c_{GO(eq)}^*$ [mg GO/g MMT], και του GO στο εναιώρημα, $c_{GO(eq)}$ [mg/L], στη θέση ισορροπίας:

$$c_{GO(eq)}^* = K_f c_{GO(eq)}^m$$

όπου $K_f=0,466 \text{ L}^m/\text{g} \cdot \text{mg}^{m-1}$ είναι η σταθερά και $m=0,7$ είναι ο εκθέτης της σχέσης Freundlich (Syngouna et al., 2020). Αν σε ένα υπόγειο υδροφορέα η συγκέντρωση του GO είναι $c_{GO(eq)} = 0,042 \text{ mg/L}$, με τη βοήθεια ενός μοριακού ισοζυγίου μάζας για το GO να βρεθεί η συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων του MMT στον υδροφορέα.



Σχήμα Π3.22: Πειραματική διάταξη για τη μελέτη προσρόφησης και στοιχειώδους όγκος ελέγχου για το μοριακό ισοζύγιο προσρόφησης του GO σε σωματίδια MMT.

Λύση:

Θεωρώντας ότι η διαδικασία προσρόφησης βρίσκεται σε μόνιμη κατάσταση, άρα δεν υπάρχει συσσώρευση, το μοριακό ισοζύγιο για το προσροφημένο GO στην επιφάνεια των σωματιδίων MMT είναι:

$$(0)_{\text{Εισροή}} - (c_{\text{GO}}^*)_{\text{Εκροή}} + (c_{\text{GO}}^*)_{\text{Παραγωγή}} = (0)_{\text{Συσσώρευση}}$$

$$\Rightarrow (c_{\text{GO}}^*)_{\text{Εκροή}} = (c_{\text{GO}}^*)_{\text{Παραγωγή}} = c_{\text{GO}(\text{eq})}^*$$

$$\Rightarrow c_{\text{GO}(\text{eq})}^* = K_f c_{\text{GO}(\text{eq})}^m$$

$$\Rightarrow c_{\text{GO}(\text{eq})}^* = (0,466 \text{ L}^{0,7} / \text{g} \cdot \text{mg}^{-0,3})(0,042 \text{ mg/L})^{0,7}$$

$$\Rightarrow c_{\text{GO}(\text{eq})}^* = 0,051 \frac{\text{mg GO}}{\text{g MMT}}$$

Επομένως η συγκέντρωση των σωματιδίων MMT βρίσκεται από τις συγκεντρώσεις των $c_{\text{GO}(\text{eq})}$ και $c_{\text{GO}(\text{eq})}^*$ ως εξής:

$$c_{\text{MMT}} = \frac{c_{\text{GO}(\text{eq})}}{c_{\text{GO}(\text{eq})}^*} = \frac{0,042 \text{ mg GO/L}}{0,051 \text{ mg GO/g MMT}}$$

$$\Rightarrow c_{\text{MMT}} = 0,824 \frac{\text{g MMT}}{\text{L}} \quad .$$