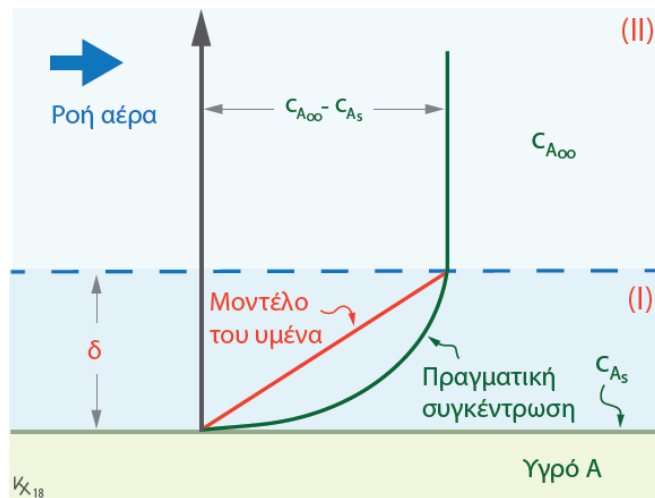


ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΜΑΖΑΣ

Μάθημα 6

Θεωρία του υμένα για τη μεταφορά μάζας με συναγωγή

Μια απλή αντίληψη της διαδικασίας μεταφοράς από μια επιφάνεια είναι η γνωστή *θεωρία του υμένα (film theory)*. Όπου κοντά στη διεπιφάνεια υπάρχει ένας λεπτός στάσιμος υμένας, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.8 με πάχος δ [L] (περιοχή I). Αυτός ο στάσιμος υμένας είναι υποθετικός, αφού πραγματικά δεν γνωρίζουμε τις λεπτομέρειες του προφίλ ταχύτητας κοντά στη διεπιφάνεια. Το αέριο πάνω από τον υμένα (περιοχή II) ρέει με τυρβώδη ροή, επομένως υπάρχει πλήρης ανάμιξη και η συγκέντρωση του συστατικού A είναι χωρικά αμετάβλητη.



Σχήμα 4.8: Μοντέλο του υμένα για τη μεταφορά μάζας με συναγωγή.

Σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης όταν δεν υπάρχουν αντιδράσεις στο στάσιμο υμένα, η μεταφορά μάζας περιγράφεται με τον νόμο του Fick (η κλίση της συγκέντρωσης είναι γραμμική). Επομένως, το συστατικό A διαχέεται στον υμένα (περιοχή I) με ρυθμό μεταφοράς γραμμομορίων σύμφωνα με τη σχέση:

$$N_A = \frac{c \mathcal{D}_{AB}}{\delta (x_B)_{lm}} (x_{A_s} - x_{A_\infty}) = k_{c(x)} (x_{A_s} - x_{A_\infty})$$

όπου $k_{c(x)}$ [M/L²t] είναι ο συντελεστής μεταφοράς μάζας με συναγωγή (convective mass transfer coefficient) και ορίζεται ως:

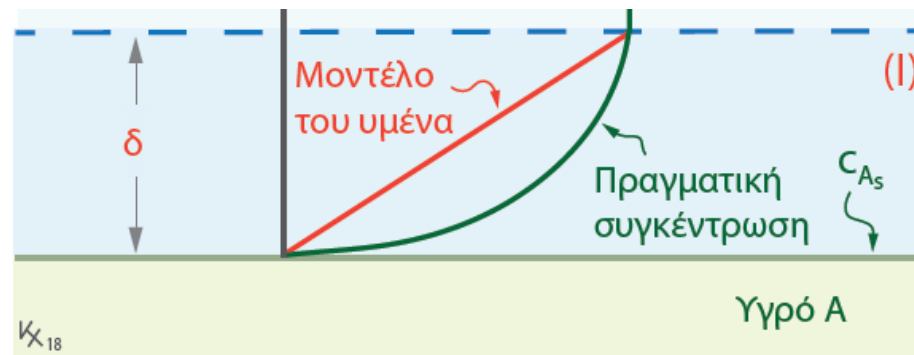
$$k_{c(x)} = \frac{c \mathcal{D}_{AB}}{\delta (x_B)_{lm}}$$

Επίσης, για το ρυθμό μεταφοράς συναρτήσει της γραμμομοριακής συγκέντρωσης (c_A) αντί για το γραμμομοριακό κλάσμα ($x_A = c_A/c$), είναι:

$$N_A = \frac{\mathcal{D}_{AB}}{\delta (x_B)_{lm}} (c_{A_s} - c_{A_\infty}) = k_c (c_{A_s} - c_{A_\infty})$$

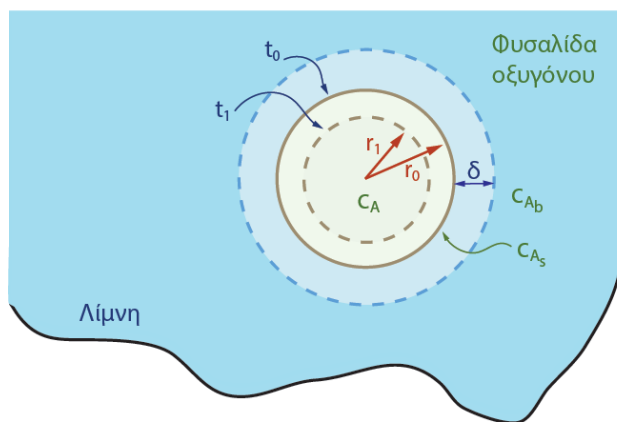
$$k_c = \frac{\mathcal{D}_{AB}}{\delta (x_B)_{lm}}$$

Στην πραγματικότητα όμως ο λεπτός υμένας δεν είναι στάσιμος, λόγω του ότι υπάρχει στρωτή ροή και στην περιοχή Ι. Εξαιτίας της μεταβαλλόμενης κατανομής ταχύτητας του ρευστού μέσα στον υμένα, ο συντελεστής μοριακής διάχυσης δεν είναι σταθερός και κατ' επέκταση η κλίση της συγκέντρωσης του συστατικού Α δεν είναι γραμμική. Παρόλο που η **θεωρία του υμένα** δεν είναι ένα ρεαλιστικό μοντέλο, χρησιμοποιείται συχνά γιατί έχει αποδειχθεί πολύ χρήσιμο για τον υπολογισμό συντελεστών μεταφοράς μάζας.



Παράδειγμα 4.4

Από τον πυθμένα μιας λίμνης αναδύεται μια φυσαλίδα οξυγόνου (είδος Α), όπως φαίνεται στο Σχήμα Π4.4. Κατά την ανάδυση της φυσαλίδας, οξυγόνο διαχέεται από τη φυσαλίδα στο νερό της λίμνης. Αρχικά ($t = t_0$) η φυσαλίδα είχε ακτίνα r_0 και σε μεταγενέστερο χρόνο ($t = t_1$) η φυσαλίδα είχε ακτίνα r_1 . Να βρεθεί η εξίσωση που περιγράφει το συντελεστή μεταφοράς μάζας (k_c). Ο όγκος της φυσαλίδας είναι V , η συγκέντρωση του οξυγόνου στη φυσαλίδα είναι c_A και παραμένει σταθερή, η συγκέντρωση του οξυγόνου στην επιφάνεια της φυσαλίδας είναι ίση με τη συγκέντρωση κορεσμού στο νερό c_{A_s} , και η συγκέντρωση του οξυγόνου στο νερό της λίμνης είναι c_{A_b} . Θεωρείστε ότι η φυσαλίδα είναι σφαιρική, περιβάλλεται από ένα λεπτό υμένα με πάχος δ και ότι ο συντελεστής μεταφοράς μάζας μένει σταθερός για το χρονικό διάστημα $\Delta t = t_1 - t_0$.



Σχήμα Π4.4: Φυσαλίδα οξυγόνου σε νερό λίμνης. Ο όγκος της φυσαλίδας ελαττώνεται με την πάροδο του χρόνου καθώς το οξυγόνο μεταφέρεται από τη φυσαλίδα στο νερό διαμέσου ενός λεπτού υμένα.

Λύση:

Το ισοζύγιο μάζας για το οξυγόνο παίρνοντας για όγκο ελέγχου τη φυσαλίδα οξυγόνου, δίνει:

$$\begin{bmatrix} \text{Ρυθμός} \\ \text{εισροής} \\ \text{μάζας} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \text{Ρυθμός} \\ \text{εκροής} \\ \text{μάζας} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \text{Ρυθμός} \\ \text{παραγωγής} \\ \text{μάζας} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{Ρυθμός} \\ \text{συσσώρευσης} \\ \text{μάζας} \end{bmatrix}$$

$$\Rightarrow 0 - N_A S + 0 = \frac{d}{dt}(V c_A)$$

Συνδυάζοντας το παραπάνω ισοζύγιο μάζας με την εξίσωση για το ρυθμό μεταφοράς συναρτήσει της γραμμομοριακής συγκέντρωσης (4.35) προκύπτει:

$$\left. \begin{aligned} \Rightarrow -N_A S &= \frac{d}{dt}(V c_A) \\ N_A &= k_c (c_{A_s} - c_{A_b}) \\ S &= 4\pi r^2 \\ V &= \frac{4}{3}\pi r^3 \end{aligned} \right\} \Rightarrow -k_c (c_{A_s} - c_{A_b}) (4\pi r^2) = \frac{d}{dt} \left(\frac{4}{3}\pi r^3 c_A \right)$$

$$\Rightarrow -k_c \left(\frac{c_{A_s} - c_{A_b}}{c_A} \right) dt = \frac{1}{3r^2} d(r^3) \Rightarrow -k_c \left(\frac{c_{A_s} - c_{A_b}}{c_A} \right) dt = \frac{3r^2}{3r^2} dr$$

$$\Rightarrow -k_c \left(\frac{c_{A_s} - c_{A_b}}{c_A} \right) \int_{t_0}^{t_1} dt = \int_{r_0}^{r_1} dr \Rightarrow -k_c \left(\frac{c_{A_s} - c_{A_b}}{c_A} \right) (t_1 - t_0) = (r_1 - r_0)$$

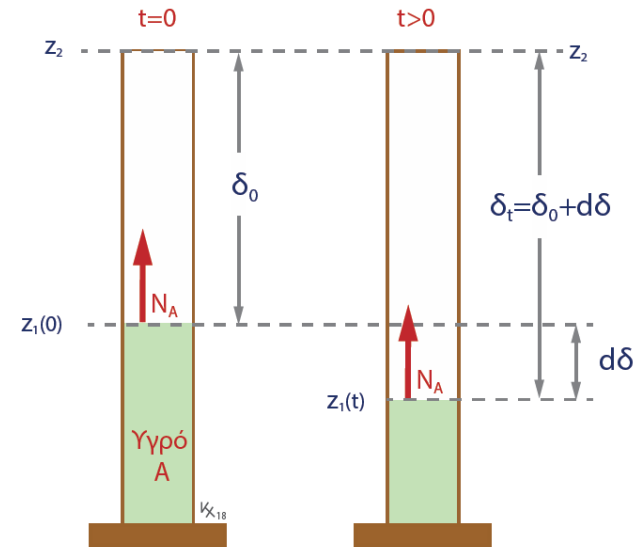
$$\Rightarrow k_c = - \left(\frac{r_1 - r_0}{t_1 - t_0} \right) \left(\frac{c_A}{c_{A_s} - c_{A_b}} \right) .$$

Ψευδομόνιμη κατάσταση

Πολλά προβλήματα διάχυσης δεν μπορούν να επιλυθούν θεωρώντας ότι το σύστημα βρίσκεται σε μόνιμη κατάσταση γιατί υπάρχουν μεταβαλλόμενες οριακές συνθήκες. Δηλαδή υπάρχουν μεταβαλλόμενες μάζες, όγκοι ή επιφάνειες. Δεδομένου ότι σε πολλές περιπτώσεις οι μεταβολές που παρατηρούνται είναι πολύ αργές, πολλά προβλήματα μπορούν να απλουστευτούν με τη χρήση μιας μεθόδου ψευδομόνιμης κατάστασης (quasi-steady state). Δηλαδή οι συνθήκες μόνιμης κατάστασης ισχύουν για μια μικρή χρονική περίοδο Δt .

Διάχυση σε στάσιμο αέριο με μεταβαλλόμενη στάθμη

Το πρόβλημα διάχυσης (εξάτμισης) σε στάσιμο αέριο είναι πολύ πιο ρεαλιστικό αν εξεταστεί επιτρέποντας τη στάθμη του υγρού να υποχωρεί (moving interface) καθώς εξατμίζεται, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.9, αντί να θεωρείται ότι η διεπιφάνεια υγρού-αερίου διατηρείται σε ένα σταθερό ύψος. Δεδομένου ότι το υγρό υποχωρεί πολύ αργά, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε μια μέθοδο ψευδομόνιμης κατάστασης όπου υπάρχει μόνιμη κατάσταση ισχύει μόνο για μια μικρή, αλλά επαναλαμβανόμενη χρονική περίοδο Δt .



Σχήμα 4.9: Μεταβολή στάθμης, $d\delta$, του υγρού A στο δοχείο για μια μικρή χρονική περίοδο, εξαιτίας της εξάτμισης.

Για ένα δοχείο με επιφάνεια διατομής S [L^2] το οποίο περιέχει ένα καθαρό συστατικό A σε υγρή κατάσταση, η μεταβολή στον όγκο, V [L^3], του υγρού για μια χρονική περίοδο ($\Delta t \rightarrow 0$), λόγω εξάτμισης είναι:

$$\frac{dV}{dt} = S \frac{d\delta}{dt}$$

όπου $d\delta$ [L] είναι η μεταβολή της στάθμης του υγρού στο δοχείο.

Η μεταβολή του όγκου του υγρού συνδέεται με το ρυθμό εξάτμισης ως εξής:

$$N_A = \frac{\rho_A}{(\text{M.B.})_A} \frac{1}{S} \frac{dV}{dt}$$

$$\left[\frac{\text{mol}}{\text{L}^2 \cdot \text{t}} \right] = \left[\frac{\text{M} / \text{L}^3}{\text{M} / \text{mol}} \right] \left[\frac{1}{\text{L}^2} \right] \left[\frac{\text{L}^3}{\text{t}} \right]$$

Συνδυάζοντας τις δύο παραπάνω εξίσωσης προκύπτει:

$$N_A = \frac{\rho_A}{(\text{M.B.})_A} \frac{d\delta}{dt} = c_{A(\text{liq})} \frac{d\delta}{dt}$$

όπου $c_{A(\text{liq})}$ είναι η γραμμομοριακή συγκέντρωση του συστατικού A στο υγρό. Εξισώνοντας την παραπάνω σχέση με το ρυθμό εξάτμισης του συστατικού A σε στάσιμο ρευστό και ολοκληρώνοντας μεταξύ $t=0$ και t προκύπτει:

$$c_{A(\text{liq})} \frac{d\delta}{dt} = \frac{c \mathcal{D}_{AB}}{\delta (x_B)_{\text{lm}}} \left[(x_A)_{z_1} - (x_A)_{z_2} \right]$$

$$\Rightarrow c_{A(\text{liq})} \int_{\delta_0}^{\delta_t} \delta \, d\delta = \frac{c \mathcal{D}_{AB}}{(x_B)_{\text{lm}}} \left[(x_A)_{z_1} - (x_A)_{z_2} \right] \int_0^t dt$$

$$\Rightarrow \frac{\delta_t^2 - \delta_0^2}{2} = \frac{(\delta_t + \delta_0)(\delta_t - \delta_0)}{2} = \frac{c \mathcal{D}_{AB}}{c_{A(\text{liq})} (x_B)_{\text{lm}}} \left[(x_A)_{z_1} - (x_A)_{z_2} \right] t \quad (*)$$

Ορίζουμε τη μέση τιμή βάθους του άδειου από υγρό δοχείου και το μέσο ρυθμό εξάτμισης του συστατικού A σε στάσιμο ρευστό ως:

$$\bar{\delta} = \frac{\delta_t + \delta_0}{2} \quad \bar{N}_A = c_{A(\text{liq})} \left(\frac{\delta_t - \delta_0}{t} \right)$$

Με βάση τους παραπάνω ορισμούς η εξίσωση (*) μπορεί να πάρει τη μορφή:

$$\bar{N}_A = \frac{c \mathcal{D}_{AB}}{\bar{\delta} (x_B)_{\text{lm}}} \left[(x_A)_{z_1} - (x_A)_{z_2} \right] \quad (**)$$

Η εξίσωση (**) περιγράφει το μέσο ρυθμό εξάτμισης του συστατικού A σε στάσιμο ρευστό σε συνθήκες ψευδομόνιμης κατάστασης, λαμβάνοντας υπόψη τη μεταβαλλόμενη στάθμη του υγρού, και διαφέρει από την αντίστοιχη εξίσωση για το N_A (***) γιατί είναι συνάρτηση της μέσης τιμή βάθους αντί του δ .

$$N_A = \frac{c \mathcal{D}_{AB}}{\delta (x_B)_{\text{lm}}} \left[(x_A)_{z_1} - (x_A)_{z_2} \right] \quad (***)$$

Συγκρίνοντας τις εξισώσεις (**) και (***) είναι προφανές ότι η παραδοχή μιας **στάσιμης διεπιφάνειας** υγρού-αερίου οδηγεί σε πρόβλεψη για την τιμή του ρυθμού εξάτμισης, η οποία είναι **μικρότερη της πραγματικής** τιμής.

Διαλυτοποίηση σφαιρικού σωματιδίου

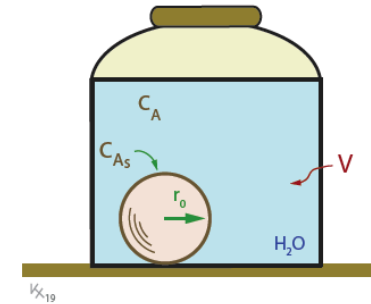
Το πρόβλημα διαλυτοποίησης σφαιρικού σωματιδίου σε στάσιμο νερό απλουστεύει αν θεωρήσουμε ότι η διάμετρος του σωματιδίου παραμένει σταθερή για μια μικρή χρονική περίοδο, καθώς διαλύεται στο νερό (μέθοδος ψευδομόνιμης κατάστασης).

Για ένα σφαιρικό σωματίδιο με ακτίνα r_0 το οποίο έχει τοποθετηθεί σε δοχείο με νερό όγκου V , ο συντελεστής μεταφοράς μάζας μπορεί να βρεθεί επιλέγοντας για στοιχειώδη **όγκο ελέγχου V τον όγκο νερού στο δοχείο**, με ισοζύγιο μάζας για το συστατικό A του σωματιδίου:

$$0 + 0 + N_A S = \frac{d}{dt}(V c_A)$$

όπου c_A είναι η συγκέντρωση του συστατικού A στο δοχείο και S είναι η επιφάνεια του σφαιρικού σωματιδίου. Συνδυάζοντας το παραπάνω ισοζύγιο μάζας με την εξίσωση για το ρυθμό μεταφοράς γραμμομοριακής συγκέντρωσης προκύπτει η σχέση που περιγράφει το συντελεστή μεταφοράς μάζας

$$\left. \begin{aligned} \Rightarrow N_A S &= \frac{d}{dt}(V c_A) \\ N_A &= k_c (c_{A_s} - c_A) \\ S &= 4\pi r_0^2 \end{aligned} \right\} \Rightarrow k_c (c_{A_s} - c_A) (4\pi r_0^2) = \frac{d}{dt}(V c_A)$$



Σχήμα 4.10: Διάλυση σφαιρικού σωματιδίου σε δοχείο με νερό.

$$\Rightarrow k_c (c_{A_s} - c_A) (4\pi r_0^2) = V \frac{dc_A}{dt} \Rightarrow k_c \frac{4\pi r_0^2}{V} dt = \frac{dc_A}{c_{A_s} - c_A}$$

$$\Rightarrow k_c \frac{4\pi r_0^2}{V} \int_0^t dt = \int_0^{c_A} \frac{dc_A}{c_{A_s} - c_A} \Rightarrow k_c \frac{4\pi r_0^2}{V} t = -\ln(c_{A_s} - c_A) \Big|_0^{c_A}$$

$$\Rightarrow k_c \frac{4\pi r_0^2}{V} t = -\ln(c_{A_s} - c_A) + \ln(c_{A_s})$$

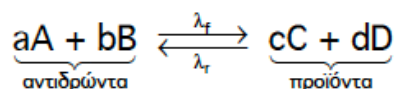
$$\Rightarrow k_c = \frac{V}{4\pi r_0^2 t} \ln \left(\frac{c_{A_s}}{c_{A_s} - c_A} \right)$$

Διάχυση με χημική αντίδραση

Μια χημική αντίδραση μπορεί να είναι είτε ομογενής είτε ετερογενής. **Ομογενείς αντιδράσεις** είναι αυτές όπου τα αντιδρώντα και προϊόντα βρίσκονται στην ίδια φάση, αντίδραση και διάχυση συμβαίνουν ταυτόχρονα. **Ετερογενείς αντιδράσεις** πραγματοποιούνται σε κάποια διεπιφάνεια μεταξύ δύο φάσεων, τα αντιδρώντα φτάνουν στη διεπιφάνεια με διάχυση και τα προϊόντα απομακρύνονται επίσης με διάχυση.

Κινητική αντίδρασης

Για μια αντιστρεπτή (αμφίδρομη) ομογενή αντίδραση μεταξύ των αντιδρώντων A και B κατά την οποία παράγονται τα προϊόντα C και D της μορφής:



όπου a, b, c και d είναι οι συντελεστές της στοιχειομετρικής χημικής εξίσωσης, λ_f είναι ο **συντελεστής ρυθμού αντίδρασης** προς τα δεξιά και λ_r [1/t] είναι ο συντελεστής ρυθμού αντίδρασης προς τ' αριστερά. Ο ρυθμός κατανάλωσης/ παραγωγής του συστατικού A για την παραπάνω γενικευμένη αντίδραση είναι:

$$R_A = \lambda_r [C]^c [D]^d - \lambda_f [A]^a [B]^b$$

όπου και οι αγκύλες συμβολίζουν γραμμομοριακή συγκέντρωση. Ο ρυθμός R_A αντιστοιχεί σε **ομογενείς αντιδράσεις** και αναφέρεται στη μονάδα όγκου:

$$R_A \left[\frac{M}{L^3 t} \right]$$

Οι μονάδες των συντελεστών λ_f και λ_r εξαρτώνται από την τάξη της αντίδρασης. Η συνολική τάξη μιας κινητικής αντίδρασης βρίσκεται από το άθροισμα των εκθετών στους οποίους είναι υψωμένες οι συγκεντρώσεις. Για αντίδραση μηδενικής τάξης (αντίδραση ανεξάρτητη από τη συγκέντρωση των αντιδρώντων) η σταθερά λ_0 έχει μονάδες [M/L³t], πρώτης τάξης (αντίδραση εξαρτώμενη από μία συγκέντρωση) η σταθερά λ_1 έχει μονάδες [1/t], και δεύτερης τάξης (αντίδραση εξαρτώμενη από το τετράγωνο της συγκέντρωσης ή το γινόμενο δύο συγκεντρώσεων) η σταθερά λ_2 έχει μονάδες [L³/M·t]. Στην περίπτωση ομογενούς αντίδρασης, αν οι εκθέτες a=b=c=d=1, τότε $\lambda_f=\lambda_r=\lambda_2$ δηλαδή η αντίδραση είναι δεύτερης τάξης.

Χημική ισορροπία

Χημική ισορροπία ομογενούς αντίδρασης επέρχεται μόνον όταν η ταχύτητα της αντίδρασης προς τα δεξιά, u_f [M/L³t], ισούται με την ταχύτητα της αντίστροφης αντίδρασης προς τ' αριστερά, u_r [M/L³t]. Η συνθήκη η οποία εκπληρώνεται στη θέση χημικής ισορροπίας είναι:

$$K_{eq} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (*)$$

όπου K_{eq} [-] είναι η **σταθερά ισορροπίας**. Η συνθήκη αυτή είναι γνωστή ως **νόμος δράσης των μαζών (law of mass action)**. Όταν η τιμή της K_{eq} είναι μικρή, τότε το μίγμα ισορροπίας περιέχει κατά το πλείστο αντιδρώντα. Όταν η τιμή της K_{eq} είναι μεγάλη, τότε το μίγμα ισορροπίας αποτελείται κυρίως από προϊόντα. Όταν η τιμή της K_{eq} είναι περίπου 1, τότε το μίγμα ισορροπίας αποτελείται από αξιόλογες ποσότητες και προϊόντων και αντιδρώντων.

Εάν μια ομογενής αντίδραση δεν βρίσκεται σε ισορροπία, η αντίδραση θα πάει προς τα δεξιά ή προς τ' αριστερά. Η **ταχύτητα της αντίδρασης προς τα δεξιά** δίνεται από τη σχέση:

$$u_f = \lambda_f [A]_t^a [B]_t^b \quad (**)$$

και η **ταχύτητα της αντίδρασης προς τ' αριστερά**:

$$u_r = \lambda_r [C]_t^c [D]_t^d \quad (***)$$

Οι τιμές των συγκεντρώσεων στις εξισώσεις (**) και (***) δεν είναι κατ' ανάγκη αυτές της ισορροπίας και διαφοροποιούνται με τον κάτω δείκτη t . Οι εκθέτες a , b , c και d δεν είναι πάντα ακέραιοι, προσδιορίζονται πειραματικά και δεν μπορούν να προκύψουν από τη στοιχειομετρική χημική εξίσωση. Στη θέση χημικής ισορροπίας οι δύο ταχύτητες είναι ίσες ($u_f = u_r$). Σε χημική ισορροπία, οι εκθέτες των εξισώσεων (*)-(***) συσχετίζονται ως εξής: $a = \alpha$, $b = \beta$, $c = \gamma$ και $d = \delta$. Η **σταθερά ισορροπίας** μπορεί να εκφρασθεί και με το λόγο των συντελεστών ρυθμού αντίδρασης ως εξής:

$$K_{eq} = \frac{\lambda_f}{\lambda_r}$$

Εάν $\lambda_f \gg \lambda_r$ τότε η ομογενής αντίδραση δεν επηρεάζεται από τη συγκέντρωση των προϊόντων (μη αντιστρεπτή):

$$R_A = -\lambda_f [A]^a [B]^b$$

Εάν το **αντιδρών B βρίσκεται σε περίσσεια** (το $[B]$ δεν μεταβάλλεται σημαντικά):

$$R_A = -\lambda_1 [B]^b$$

Ετερογενείς αντιδράσεις

Για ετερογενείς αντιδράσεις ο ρυθμός κατανάλωσης/ παραγωγής του συστατικού A είναι r_A (σε αντίθεση με το R_A για τις ομογενείς αντιδράσεις) και αναφέρεται στη μονάδα επιφάνειας:

$$r_A \left[\frac{M}{L^2 t} \right]$$

Επίσης, για μια ετερογενή αντίδραση σε ισορροπία ο ρυθμός κατανάλωσης του συστατικού A είναι σταθερός και ίσος με το ρυθμό με τον οποίο φτάνουν τα αντιδρώντα συστατικά με διάχυση στη διεπιφάνεια:

$$N_A = -r_A$$

Μια διεργασία ετερογενούς αντίδρασης είναι ελεγχόμενη είτε από την αντίδραση είτε από τη διάχυση. Όταν η αντίδραση είναι αργή σε σχέση με τη διάχυση, η συγκέντρωση στη διεπιφάνεια προλαβαίνει να αποκατασταθεί, επομένως η διεργασία είναι ελεγχόμενη από την αντίδραση. Όταν η αντίδραση είναι γρήγορη σε σχέση με τη διάχυση, τα αντιδρώντα συστατικά καταναλώνονται αμέσως και η συγκέντρωση στη διεπιφάνεια είναι σχεδόν μηδέν, επομένως η διεργασία είναι ελεγχόμενη από τη διάχυση.

Στοιχειομετρία αντίδρασης και ρυθμός μεταφοράς γραμμομορίων

Για μια μονόδρομη αντίδραση της μορφής:



Για το λόγο του αριθμού των γραμμομορίων του A που καταναλώνονται (n_A [mol]) ως προς τον αριθμό των γραμμομορίων του C που παράγονται (n_C [mol]) ισχύει:

$$\frac{n_A}{n_C} = \frac{a}{c} \Rightarrow \frac{m_A / (M.B.)_A}{m_C / (M.B.)_C} = \frac{a}{c}$$

Με βάση την αρχή της διατήρησης της μάζας, δηλαδή όση μάζα καταναλώνεται από το αντιδρών A μετασχηματίζεται ως προϊόν C, ισχύει η σχέση:

$$m_A = m_C$$

και η παραπάνω εξίσωση απλουστεύει ως εξής:

$$\frac{(M.B.)_C}{(M.B.)_A} = \frac{a}{c} \Rightarrow (M.B.)_C = \frac{a}{c} (M.B.)_A$$

Από την αρχή της διατήρησης της μάζας ισχύει ότι:

$$\frac{dm_A}{dt} + \frac{dm_C}{dt} = 0 \Rightarrow \frac{dm_A}{dt} = -\frac{dm_C}{dt} \Rightarrow (M.B.)_A \frac{dn_A}{dt} = -(M.B.)_C \frac{dn_C}{dt}$$

$$\Rightarrow M.B._A \frac{dn_A}{dt} = -\frac{a}{c} M.B._A \frac{dn_C}{dt} \Rightarrow \frac{dn_A}{dt} = -\frac{a}{c} \frac{dn_C}{dt}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{a} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{c} \frac{dn_C}{dt}$$

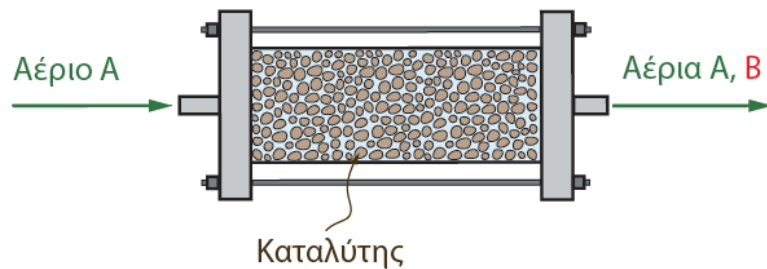
Αν η αντίδραση (*) είναι ετερογενής (στην επιφάνεια καταλύτη), σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης, για κάθε a γραμμομόρια του A που φθάνουν την επιφάνεια του καταλύτη (θετική κατεύθυνση), c γραμμομόρια του C απομακρύνονται από την επιφάνεια του καταλύτη (αρνητική κατεύθυνση). Άρα, ο ρυθμός διάχυσης του C είναι c/a φορές του ρυθμού διάχυσης του A. Επομένως η παραπάνω εξίσωση τροποποιείται ως εξής:

$$\frac{1}{a} \left(\frac{1}{S} \frac{dn_A}{dt} \right) = -\frac{1}{c} \left(\frac{1}{S} \frac{dn_C}{dt} \right)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{a} N_A = -\frac{1}{c} N_C$$

Διάχυση με στιγμιαία ετερογενή αντίδραση

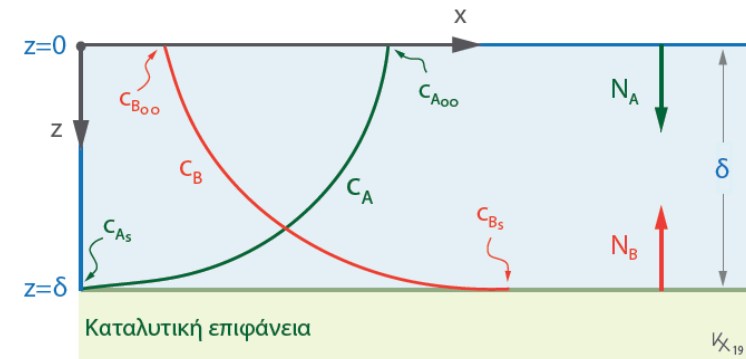
Εξετάζουμε την περίπτωση καταλυτικού αντιδραστήρα στον οποίο εισέρχεται αέριο A και παράγεται αέριο B βάσει της μη αντιστρεπτής και στιγμιαίας (ακαριαίας) χημικής αντίδρασης πρώτης τάξης:



Σχήμα 4.11: Καταλυτικός αντιδραστήρας.

Θεωρούμε ότι κάθε καταλυτικό σωματίδιο μέσα στον αντιδραστήρα περιβάλλεται από ένα ακίνητο λεπτό στρώμα αέριου, διαμέσου του οποίου διαχέεται το αέριο A για να μπορέσει να φτάσει την επιφάνεια του καταλύτη.

Επομένως, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε ένα **απλοστευμένο μοντέλο του υμένα**. Ο υμένας έχει πάχος δ , το αέριο A διαχέεται διαμέσου του υμένα φτάνει στην επιφάνεια του καταλύτη όπου αντιδρά και παράγεται το αέριο B, το οποίο απομακρύνεται επίσης με διάχυση. Η συγκέντρωση του A στην καταλυτική επιφάνεια είναι c_{A_s} και η συγκέντρωση του A πάνω από τον υμένα είναι c_{A_∞} .



Σχήμα 4.12: Απλοποιημένο μοντέλο του υμένα για τη μεταφορά μάζας στην επιφάνεια του καταλύτη.

Από τη στοιχειομετρία της χημικής αντίδρασης ($A \rightarrow B$) παρατηρούμε ότι για κάθε γραμμομόριο του αντιδρώντος A που διαχέεται προς την επιφάνεια του καταλύτη (θετική κατεύθυνση του άξονα z), ένα γραμμομόριο του προϊόντος B διαχέεται προς την αρνητική κατεύθυνση. Υπάρχει **ισογραμμομοριακή αντιδιάχυση** ($N_A = -N_B$). Επίσης, η μέση ταχύτητα του μίγματος είναι μηδέν, $u^M = 0$. Επομένως, ο ρυθμός μεταφοράς γραμμομορίων του A τροποποιείται ως εξής:

$$\left. \begin{aligned} N_A &= J_A^M + c_A u^M = J_A^M + c_A (0) \\ J_A^M &= -\mathcal{D}_{AB} \frac{dc_A}{dz} \end{aligned} \right\} \Rightarrow N_A = J_A^M = -\mathcal{D}_{AB} \frac{dc_A}{dz}$$

$$\Rightarrow N_A \int_0^{\delta} dz = -\mathcal{D}_{AB} \int_{c_{A_\infty}}^{c_{A_s}} dc_A \Rightarrow N_A \delta = -\mathcal{D}_{AB} (c_{A_s} - c_{A_\infty})$$

$$\Rightarrow N_A = \frac{\mathcal{D}_{AB}}{\delta} (c_{A_\infty} - c_{A_s})$$

Παράδειγμα 4.5

Στην επιφάνεια ενός κυλινδρικού καταλύτη με ακτίνα r_1 (βλέπε Σχήμα Π4.5) συμβαίνει η αντίδραση $A \rightarrow 3B$, ακαριαία και μη αντιστρεπτά. Το αντιδρών A διαχέεται προς την επιφάνεια του καταλύτη μέσω μιας στιβάδας διάχυσης με πάχος δ και το προϊόν B διαχέεται μακριά από την επιφάνεια του καταλύτη. Να βρεθεί η σχέση που περιγράφει το ρυθμό μεταφοράς του A . Θεωρείστε ότι στο $r=r_1$, $c_A=c_{A_s}=0$ και $c_B=c_{B_s}$, ενώ στο $r=r_1+\delta$, $c_A=c_{A_\infty}$ και $c_B=c_{B_\infty}$.

Λύση:

Θεωρούμε ότι κάθε καταλυτικό σωματίδιο περιβάλλεται από ένα ακίνητο λεπτό στρώμα αέριου, διαμέσου του οποίου διαχέεται το αντιδρών A για να μπορέσει να φτάσει στην επιφάνεια του καταλύτη. Βάσει του μοντέλου του υμένα, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα Π4.5, οι διεργασίες οι οποίες λαμβάνουν χώρα στον όγκο ελέγχου του συστήματος (μεταξύ r_1 και $r_1+\delta$) είναι τρεις: (1) διάχυση του αντιδρώντος A στην επιφάνεια του καταλύτη, (2) καταλυτική αντίδραση και (3) διάχυση του προϊόντος B . Επίσης, οι οριακές συνθήκες είναι:

$$r=r_1: \quad c_A=c_{A_s}=0, \quad c_B=c_{B_s} \quad (P1)$$

$$r=r_1+\delta: \quad c_A=c_{A_\infty}, \quad c_B=c_{B_\infty} \quad (P2)$$

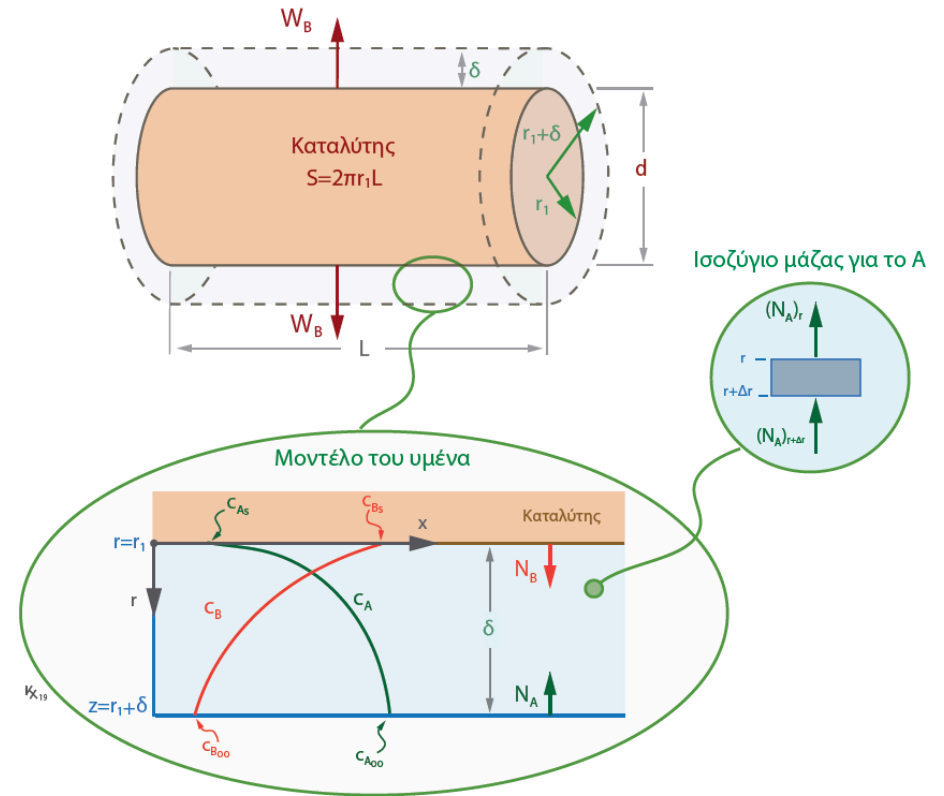
Σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης, βάσει του Σχήματος Π4.5, το ισοζύγιο μάζας για το αντιδρών A δίνεται από τη σχέση:

$$(N_A S)_{\text{εισορή}} - (N_A S)_{\text{εκροή}} + 0 = 0$$

$$\Rightarrow (N_A S)_{z_1} = (N_A S)_{z_2} = \text{σταθερό} = N_A S$$

όπου $S=2\pi r_1 L$ [L^2] είναι η επιφάνεια του όγκου ελέγχου διαμέσου της οποίας μεταφέρεται το συστατικό A . Επίσης, σταθερός είναι και ο συνολικός ρυθμός μεταφοράς μάζας W_A [M/t]:

$$W_A = N_A S = N_A (2\pi r_1 L) = \text{σταθερό}$$



Σχήμα Π4.5: Σωματίδιο κυλινδρικού καταλύτη, μοντέλο του υμένα για τη μεταφορά μάζας στην επιφάνεια του καταλύτη και ισοζύγιο μάζας του A μέσα στον υμένα. Η ακτίνα του καταλύτη είναι r_1 , το μήκος του καταλύτη L , η κυλινδρική επιφάνεια $S=2\pi r_1 L$, το πάχος του υμένα δ και ο όγκος ελέγχου μεταξύ r_1 και $r_1+\delta$. Η συγκέντρωση των A και B στην επιφάνεια του καταλύτη είναι c_{A_s} και c_{B_s} , αντίστοιχα, ενώ η συγκέντρωση των A και B έξω από τον υμένα είναι c_{A_∞} και c_{B_∞} , αντίστοιχα.

Επομένως, το γινόμενο rN_A είναι σταθερό για κάθε r ($N_A r = \text{σταθερό}, \forall r$). Βάσει των εξισώσεων (1.49), (4.3) και (4.62) για την ετερογενή μονόδρομη αντίδραση $A \rightarrow 3B$ προκύπτει:

$$\left. \begin{aligned} N_A &= J_A^M + c_A u^M \\ J_A^M &= -\mathcal{D}_{AB} \frac{dc_A}{dr} \\ u^M &= \frac{1}{c} \sum_{i=1}^k N_i \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left. \begin{aligned} N_A &= -\mathcal{D}_{AB} \frac{dc_A}{dr} + \frac{c_A}{c} (N_A + N_B) \\ N_A &= -\frac{1}{3} N_B \end{aligned} \right\}$$

$$\Rightarrow N_A = -\mathcal{D}_{AB} \frac{dc_A}{dr} + \frac{c_A}{c} (N_A - 3N_A)$$

$$\Rightarrow N_A = -\mathcal{D}_{AB} \frac{dc_A}{dr} - \frac{c_A}{c} 2N_A$$

Πολλαπλασιάζοντας με r , αναγνωρίζοντας ότι το γινόμενο rN_A είναι μια σταθερά, χωρίζοντας μεταβλητές και ολοκληρώνοντας χρησιμοποιώντας όρια που επιβάλλουν οι οριακές συνθήκες (Π1) και (Π2), προκύπτει η σχέση που περιγράφει το ρυθμό μεταφοράς του A:

$$\Rightarrow rN_A \left(1 + \frac{2c_A}{c} \right) = r \mathcal{D}_{AB} \frac{dc_A}{dr} \Rightarrow \underbrace{rN_A}_{\text{σταθερά}} \int_{r_1}^{r_1+\delta} \frac{dr}{r} = -\mathcal{D}_{AB} \int_0^{c_{A_s}} \left[\frac{1}{1 + (2/c)c_A} \right] dc_A$$

$$\Rightarrow (rN_A) \ln(r) \Big|_{r_1}^{r_1+\delta} = -\frac{c}{2} \mathcal{D}_{AB} \ln \left[1 + \frac{2c_A}{c} \right] \Big|_0^{c_{A_s}}$$

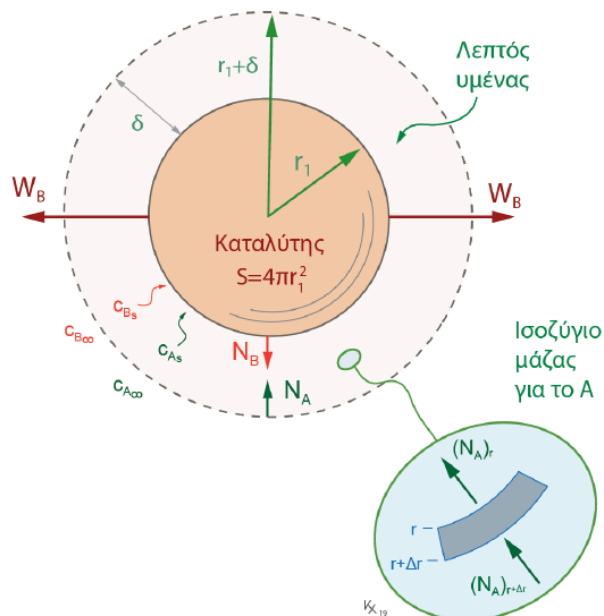
$$\Rightarrow (rN_A) \ln \left(\frac{r_1 + \delta}{r_1} \right) = -\frac{c}{2} \mathcal{D}_{AB} \ln \left[1 + \frac{2c_{A_s}}{c} \right]$$

$$\Rightarrow N_A = -\frac{c \mathcal{D}_{AB}}{2r \ln[(r_1 + \delta)/r_1]} \ln \left[1 + \frac{2c_{A_s}}{c} \right] \quad \bullet$$

Παράδειγμα 4.6

Στην επιφάνεια ενός σφαιρικού καταλύτη με ακτίνα r_1 (βλέπε Σχήμα Π4.6) συμβαίνει η αντίδραση $A \rightarrow 3B$, ακαριαία και μη αντιστρεπτά. Το αντιδρών A διαχέεται προς την επιφάνεια του καταλύτη μέσω μιας στιβάδας διάχυσης με πάχος δ και το προϊόν B διαχέεται μακριά από την επιφάνεια του καταλύτη. Να βρεθεί η σχέση που περιγράφει το ρυθμό μεταφοράς του A . Θεωρείστε ότι στο $r=r_1$, $c_A=c_{A_s}=0$ και $c_B=c_{B_s}$, ενώ στο $r=r_1+\delta$, $c_A=c_{A\infty}$ και $c_B=c_{B\infty}$.

Λύση:



Σχήμα Π4.6: Σωματίδιο σφαιρικού καταλύτη, λεπτός υμένας και ισοζύγιο μάζας του A μέσα στον υμένα.

Οι οριακές συνθήκες για το καταλυτικό σύστημα είναι:

$$r = r_1: \quad c_A = c_{A_s} = 0, \quad c_B = c_{B_s}$$

$$r = r_1 + \delta: \quad c_A = c_{A_\infty}, \quad c_B = c_{B_\infty}$$

Σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης, βάσει του Σχήματος Π4.6, το ισοζύγιο μάζας για το αντιδρών A δίνεται από τη σχέση:

$$(N_A S)_{\text{εισοδή}} - (N_A S)_{\text{εκροή}} + 0 = 0$$

$$\Rightarrow (N_A S)_r - (N_A S)_{r+\Delta r} = \text{σταθερό} = N_A S$$

όπου $S=4\pi r^2$ [L^2] είναι η επιφάνεια του όγκου ελέγχου διαμέσου της οποίας μεταφέρεται το συστατικό A . Επίσης, σταθερός είναι και ο συνολικός ρυθμός μεταφοράς μάζας W_A [M/t]:

$$W_A = N_A S = N_A (4\pi r^2) = \text{σταθερό}$$

Επομένως, το γινόμενο $r^2 N_A$ είναι σταθερό για κάθε r ($N_A r^2 = \text{σταθερό}, \forall r$). Βάσει των εξισώσεων (1.49), (4.3) και (4.62) για την ετερογενή μονόδρομη αντίδραση $A \rightarrow 3B$ προκύπτει:

$$\left. \begin{aligned} N_A &= J_A^M + c_A u^M \\ J_A^M &= -\mathcal{D}_{AB} \frac{dc_A}{dr} \\ u^M &= \frac{1}{c} \sum_{i=1}^k N_i \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left. \begin{aligned} N_A &= -\mathcal{D}_{AB} \frac{dc_A}{dr} + \frac{c_A}{c} (N_A + N_B) \\ N_A &= -\frac{1}{3} N_B \end{aligned} \right\}$$

$$\Rightarrow N_A = -\mathcal{D}_{AB} \frac{dc_A}{dr} + \frac{c_A}{c} (N_A - 3N_A)$$

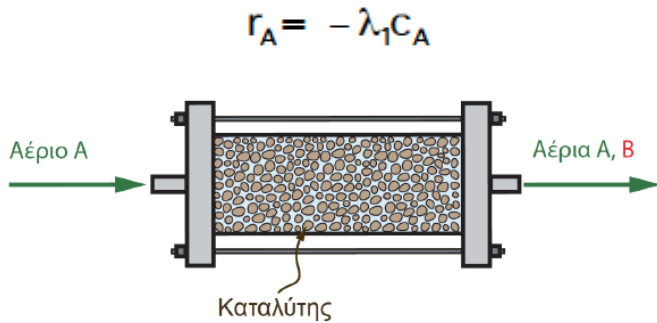
$$\Rightarrow N_A = -\mathcal{D}_{AB} \frac{dc_A}{dr} - \frac{c_A}{c} 2N_A$$

Πολλαπλασιάζοντας με r^2 , αναγνωρίζοντας ότι το γινόμενο $N_A r^2$ είναι μια σταθερά, χωρίζοντας μεταβλητές και ολοκληρώνοντας χρησιμοποιώντας όρια που επιβάλλουν οι οριακές συνθήκες (Π1) και (Π2), προκύπτει η σχέση που περιγράφει το ρυθμό μεταφοράς του A:

$$\begin{aligned}
 \Rightarrow N_A r^2 \left(1 + \frac{2c_A}{c} \right) &= -r^2 \mathcal{D}_{AB} \frac{dc_A}{dr} \Rightarrow \underset{\text{σταθερά}}{N_A r^2} \int_{r_1}^{r_1+\delta} \frac{dr}{r^2} = -\mathcal{D}_{AB} \int_0^{c_{A_s}} \left[\frac{1}{1 + (2c_A / c)} \right] dc_A \\
 \Rightarrow \left(N_A r^2 \right) \left(-\frac{1}{r} \right) \Big|_{r_1}^{r_1+\delta} &= -\frac{c}{2} \mathcal{D}_{AB} \ln \left[1 + \frac{2c_A}{c} \right] \Big|_0^{c_{A_s}} \\
 \Rightarrow \left(N_A r^2 \right) \left(-\frac{1}{r_1 + \delta} + \frac{1}{r_1} \right) &= -\frac{c}{2} \mathcal{D}_{AB} \ln \left[1 + \frac{2c_{A_s}}{c} \right] \\
 \Rightarrow \left(N_A r^2 \right) \left[\frac{\delta}{r_1 (r_1 + \delta)} \right] &= -\frac{c}{2} \mathcal{D}_{AB} \ln \left[1 + \frac{2c_{A_s}}{c} \right] \\
 \Rightarrow N_A &= -\frac{c \mathcal{D}_{AB} r_1 (r_1 + \delta)}{2r^2 \delta} \ln \left[1 + \frac{2c_{A_s}}{c} \right] \quad \bullet
 \end{aligned}$$

Διάχυση με αργή ετερογενή αντίδραση

Εξετάζουμε την περίπτωση καταλυτικού αντιδραστήρα στον οποίο εισέρχεται αέριο A και παράγεται αέριο B βάσει μια πρώτης τάξης, ετερογενούς αντίδρασης η οποία έχει ρυθμό κατανάλωσης του A:



Σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης (ισορροπίας) ο ρυθμός κατανάλωσης του συστατικού A είναι σταθερός και ίσος με το ρυθμό με τον οποίο φτάνει το συστατικό A με διάχυση στην επιφάνεια του καταλύτη:

$$N_A = -r_A$$

Συνδυάζοντας τις παραπάνω εξισώσεις προκύπτει:

$$\left. \begin{aligned} c_{A_s} &= \frac{N_A}{\lambda_1} \\ N_A &= \frac{\mathcal{D}_{AB}}{\delta} (c_{A_\infty} - c_{A_s}) \end{aligned} \right\} \Rightarrow N_A = \frac{\mathcal{D}_{AB}}{\delta} \left(c_{A_\infty} - \frac{N_A}{\lambda_1} \right)$$

$$\Rightarrow N_A \left(1 + \frac{\mathcal{D}_{AB}}{\lambda_1 \delta} \right) = \frac{\mathcal{D}_{AB}}{\delta} c_{A_\infty}$$

$$\Rightarrow N_A = \frac{\mathcal{D}_{AB} \lambda_1}{\lambda_1 \delta + \mathcal{D}_{AB}} c_{A_\infty}$$

Αν η αντίδραση είναι γρήγορη σε σχέση με τη διάχυση, τότε η διεργασία ελέγχεται από τη διάχυση και ο ρυθμός μεταφοράς γραμμομορίων του A είναι:

$$N_A \cong \frac{\mathcal{D}_{AB}}{\delta} c_{A_\infty}$$

Αν η αντίδραση είναι αργή σε σχέση με τη διάχυση, τότε τότε η διεργασία ελέγχεται από την αντίδραση:

$$N_A \cong \lambda_1 c_{A_\infty}$$

Παράδειγμα 4.7

Στις επιφάνειες σωματιδίων καταλύτη με σχήμα κυλινδρικών ράβδων διαμέτρου d [L], πραγματοποιείται η αμφίδρομη αντίδραση:



με κινητική:

$$r_A = \lambda_r [B] - \lambda_f [A] \quad (\text{Π2})$$

όπου το αντιδρών A καθώς και το προϊόν B είναι αέρια και η διάχυσή τους γίνεται μέσω ακίνητου αερίου στρώματος πάχους δ . Να βρεθεί ο συνολικός ρυθμός μεταφοράς του αερίου A , W_A [mol A/s]. Θεωρείστε ότι $P=1$ bar, $T=300$ °C, $L=1$ cm, $\mathcal{D}_{A,\mu\text{iv}} = \mathcal{D}_{B,\mu\text{iv}} = 2 \times 10^{-5}$ m²/s, $d=5$ mm, $\delta=1$ mm, $c_{A,\infty} = 0,2$ mol A/m³, $c_{B,\infty} = 0,02$ mol B/m³, $\lambda_f / \lambda_r = 5$, $\lambda_f = 0,1$ m/s.

Λύση:

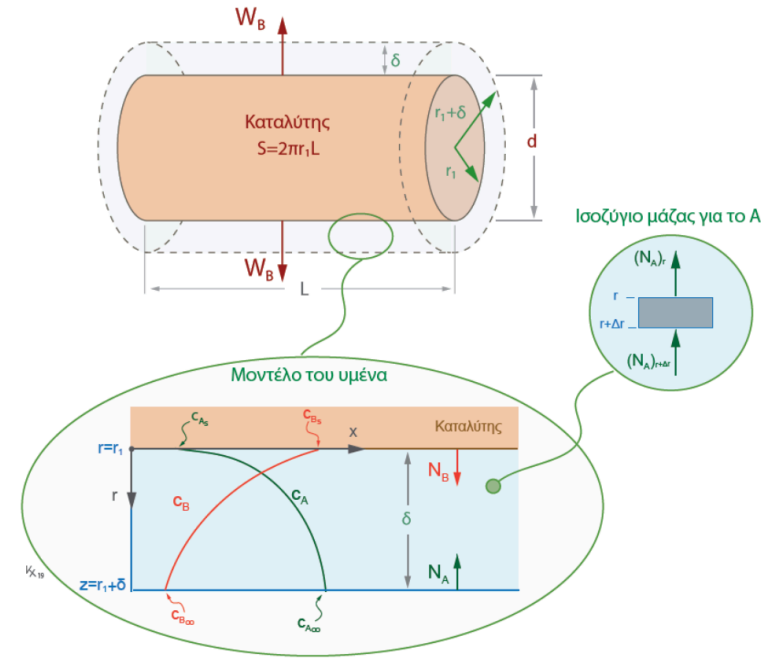
Θεωρούμε ότι κάθε καταλυτικό σωματίδιο περιβάλλεται από ένα ακίνητο λεπτό στρώμα αερίου, διαμέσου του οποίου διαχέεται το αέριο A για να μπορέσει να φτάσει την επιφάνεια του καταλύτη. Οι οριακές συνθήκες είναι:

$$r = r_1: \quad c_A = c_{A_s}, \quad c_B = c_{B_s} \quad (\text{Π3})$$

$$r = r_1 + \delta: \quad c_A = c_{A_\infty}, \quad c_B = c_{B_\infty} \quad (\text{Π4})$$

Σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης, ο συνολικός ρυθμός μεταφοράς μάζας W_A [M/t] είναι σταθερός:

$$W_A = N_A S = \text{σταθερό} \quad (\text{Π5})$$



$$\left. \begin{aligned} N_A &= J_A^M + c_A u^M = J_A^M + c_A (0) \\ J_A^M &= -\mathcal{D}_{A,\mu\text{iv}} \frac{dc_A}{dr} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left. \begin{aligned} N_A &= J_A^M = -\mathcal{D}_{A,\mu\text{iv}} \frac{dc_A}{dr} \\ W_A &= N_A S \end{aligned} \right\}$$

$$\begin{aligned}
\Rightarrow W_A \int_{r_1}^{r_1+\delta} \frac{dr}{S} &= - \mathcal{D}_{A,\mu\text{IV}} \int_{c_{A_o}}^{c_{A_s}} dc_A \Rightarrow W_A \int_{r_1}^{r_1+\delta} \frac{dr}{2\pi r L} = - \mathcal{D}_{A,\mu\text{IV}} (c_{A_o} - c_{A_s}) \\
\Rightarrow \frac{W_A}{2\pi L} \ln r \Big|_{r_1}^{r_1+\delta} &= - \mathcal{D}_{A,\mu\text{IV}} (c_{A_o} - c_{A_s}) \\
\Rightarrow W_A &= \frac{-2\pi L}{\ln \left[\frac{r_1+\delta}{r_1} \right]} \mathcal{D}_{A,\mu\text{IV}} (c_{A_o} - c_{A_s}) \quad (\text{Π6})
\end{aligned}$$

Βάσει του ορισμού του λογαριθμικού μέσου (4.29) για το S_{lm} , προκύπτει:

$$S_{lm} = \frac{S_2 - S_1}{\ln[S_2/S_1]} = \frac{2\pi(r_1+\delta)L - 2\pi r_1 L}{\ln[2\pi(r_1+\delta)L / 2\pi r_1 L]} = \frac{2\pi L \delta}{\ln[(r_1+\delta)/r_1]} \quad (\text{Π7})$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (Π5) και (Π6) βρίσκεται:

$$W_A = - \frac{\mathcal{D}_{A,\mu\text{IV}} S_{lm}}{\delta} (c_{A_o} - c_{A_s}) \quad (\text{Π8})$$

Παρομοίως, σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης, αρχίζοντας με το ισοζύγιο μάζας για το προϊόν Β και ακολουθώντας την ίδια βήματα προκύπτει:

$$W_B = + \frac{\mathcal{D}_{B,\mu\text{IV}} S_{lm}}{\delta} (c_{B_s} - c_{B_o}) \quad (\text{Π9})$$

Σε μόνιμη κατάσταση ισχύει η σχέση:

$$-W_A = r_A S_1 = +W_B \quad (\text{Π10})$$

Αντικατάσταση των εξισώσεων (Π2), (Π8) και (Π9) στην (Π10) δίνει:

$$\begin{aligned}
\frac{\mathcal{D}_{A,\mu\text{IV}} S_{lm}}{\delta} (c_{A_o} - c_{A_s}) &= \{\lambda_r [B] - \lambda_f [A]\} S_1 = \frac{\mathcal{D}_{B,\mu\text{IV}} S_{lm}}{\delta} (c_{B_s} - c_{B_o}) \\
\Rightarrow \frac{c_{A_o} - c_{A_s}}{R_A} &= \{\lambda_r [B] - \lambda_f [A]\} S_1 = \frac{c_{B_s} - c_{B_o}}{R_B} \quad (\text{Π11})
\end{aligned}$$

όπου

$$R_A = \frac{\delta}{\mathcal{D}_{A,\mu\text{IV}} S_{lm}} \quad (\text{Π12})$$

$$R_B = \frac{\delta}{\mathcal{D}_{B,\mu\text{IV}} S_{lm}} \quad (\text{Π13})$$

Λύνοντας την (Π11) ως προς c_{A_s} και c_{B_s} βρίσκονται οι σχέσεις:

$$c_{A_s} = - \left(\frac{c_{B_s} - c_{B_o}}{\lambda_f S_1 R_B} \right) + \frac{\lambda_r}{\lambda_f} c_{B_s} \quad (\text{Π14})$$

$$c_{B_s} = \frac{c_{A_o} - c_{A_s}}{\lambda_r S_1 R_A} + \frac{\lambda_f}{\lambda_r} c_{A_s} \quad (\text{Π15})$$

Αντικαθιστώντας την (Π15) στην (Π14) προκύπτει:

$$\begin{aligned}
 c_{A_s} &= \frac{-(c_{A_s} - c_{A_w})}{(\lambda_r S_1 R_A)(\lambda_f S_1 R_B)} - \frac{c_{A_s}}{\lambda_r S_1 R_B} + \frac{c_{B_w}}{\lambda_f S_1 R_B} + \frac{c_{A_w} - c_{A_s}}{\lambda_f S_1 R_A} + c_{A_s} \\
 \Rightarrow c_{A_s} &\left[\frac{1}{\lambda_r S_1 R_B} + \frac{1}{(\lambda_r S_1 R_A)(\lambda_f S_1 R_B)} + \frac{1}{\lambda_f S_1 R_A} \right] = \frac{c_{A_w}}{(\lambda_r S_1 R_A)(\lambda_f S_1 R_B)} + \frac{c_{B_w}}{\lambda_f S_1 R_B} + \frac{c_{A_w}}{\lambda_f S_1 R_A} \\
 \Rightarrow c_{A_s} &\left[\frac{1 + \lambda_f S_1 R_A + \lambda_r S_1 R_B}{(\lambda_f S_1 R_A)(\lambda_r S_1 R_B)} \right] = \frac{c_{A_w}}{\lambda_f S_1 R_A} \left[1 + \frac{1}{\lambda_r S_1 R_B} \right] + \frac{c_{B_w}}{\lambda_f S_1 R_B} = \frac{c_{A_w}}{\lambda_f S_1 R_A} \left[\frac{1 + \lambda_r S_1 R_B}{\lambda_r S_1 R_B} \right] + \frac{(\lambda_r / \lambda_f) c_{B_w}}{\lambda_r S_1 R_B} \\
 \Rightarrow c_{A_s} &= \frac{c_{A_w} (1 + \lambda_r S_1 R_B)}{1 + \lambda_f S_1 R_A + \lambda_r S_1 R_B} + \frac{(\lambda_r / \lambda_f) c_{B_w} (\lambda_f S_1 R_A)}{1 + \lambda_f S_1 R_A + \lambda_r S_1 R_B} \left. \vphantom{\frac{c_{A_w} (1 + \lambda_r S_1 R_B)}{1 + \lambda_f S_1 R_A + \lambda_r S_1 R_B}} \right\} \Rightarrow \\
 &W_A = -\frac{(c_{A_w} - c_{A_s})}{R_A} \left. \vphantom{\frac{c_{A_w} (1 + \lambda_r S_1 R_B)}{1 + \lambda_f S_1 R_A + \lambda_r S_1 R_B}} \right\} \Rightarrow \\
 \Rightarrow W_A &= -\frac{c_{A_w}}{R_A} \left[1 - \frac{1 + \lambda_r S_1 R_B}{1 + \lambda_f S_1 R_A + \lambda_r S_1 R_B} \right] + \frac{1}{R_A} \frac{(\lambda_r / \lambda_f) c_{B_w} (\lambda_f S_1 R_A)}{1 + \lambda_f S_1 R_A + \lambda_r S_1 R_B} \\
 \Rightarrow W_A &= -\frac{c_{A_w}}{R_A} \left[\frac{\lambda_f S_1 R_A}{1 + \lambda_f S_1 R_A + \lambda_r S_1 R_B} \right] + \frac{(\lambda_r / \lambda_f) c_{B_w}}{(1 / \lambda_f S_1) + R_A + (\lambda_r / \lambda_f) R_B} \\
 \Rightarrow W_A &= \frac{(\lambda_r / \lambda_f) c_{B_w} - c_{A_w}}{(1 / \lambda_f S_1) + R_A + (\lambda_r / \lambda_f) R_B} \\
 \Rightarrow W_A &= \frac{\lambda_r c_{B_w} - \lambda_f c_{A_w}}{(1 / S_1) + \lambda_f R_A + \lambda_r R_B} \quad (Π16)
 \end{aligned}$$

Η αριθμητική τιμή του συνολικού ρυθμού μεταφοράς του αερίου A, W_A [mol A/s], μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας τις τιμές των παραμέτρων στην εξίσωση (Π16), ως εξής:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{\lambda_f}{\lambda_r} = 5 \\ \lambda_f = 0,1 \frac{\text{m}}{\text{s}} \end{array} \right\} \Rightarrow \lambda_r = 0,02 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

$$S_i = 2\pi r_i L = 2\pi \left(\frac{5 \text{ mm}}{2} \times \frac{\text{m}}{1000 \text{ mm}} \right) \left(1 \text{ cm} \times \frac{\text{m}}{100 \text{ cm}} \right) = 1,57 \times 10^{-4} \text{ m}^2$$

$$S_{lm} = \frac{2\pi L \delta}{\ln[(r_i + \delta)/r_i]} = \frac{2\pi (0,01 \text{ m})(0,001 \text{ m})}{\ln\left[\frac{0,005/2 + 0,001}{0,005/2}\right]} = 1,87 \times 10^{-4} \text{ m}^2$$

$$R_A = R_B = \frac{\delta}{\mathcal{D}_{A,\text{mix}} S_{lm}} = \frac{0,001 \text{ m}}{(2 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s})(1,87 \times 10^{-4} \text{ m}^2)} = 2,67 \times 10^5 \frac{\text{s}}{\text{m}^3}$$

$$W_A = \frac{\lambda_r c_{B_w} - \lambda_f c_{A_w}}{(1/S_i) + \lambda_f R_A + \lambda_r R_B} = \frac{(0,02 \text{ m/s})(0,02 \text{ mol/m}^3) - (0,1 \text{ m/s})(0,2 \text{ mol/m}^3)}{(1/1,57 \times 10^{-4} \text{ m}^2) + 2,67 \times 10^5 \text{ s/m}^3 (0,1 \text{ m/s} + 0,02 \text{ m/s})}$$

$$\Rightarrow W_A = -5,1 \times 10^{-7} \frac{\text{mol A}}{\text{s}} \quad \bullet$$

Το αρνητικό πρόσημο σημαίνει ότι το αέριο A κινείται ακτινικά σε αντίθετη κατεύθυνση, δηλαδή προς τον καταλύτη.