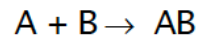


# ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΜΑΖΑΣ

**Μάθημα 7**

# Διάχυση με ομογενή χημική αντίδραση

Μέσα σε ένα δοχείο βρίσκεται ένα υγρό B, πάνω από το οποίο υπάρχει ένα αέριο A, το οποίο είναι διαλυτό στο B (βλέπε Σχήμα 4.13). Το αέριο A διαλύεται και διαχέεται στην υγρή φάση και ταυτόχρονα αντιδρά με το B βάσει της παρακάτω ομογενούς, μη αντιστρεπτής αντίδρασης:



Το ισοζύγιο μάζας για το αέριο A σε ένα στοιχειώδη όγκο ελέγχου σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης δίνει:

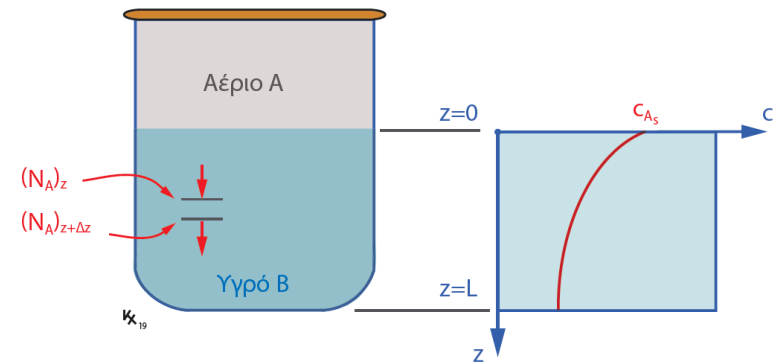
$$\text{Εισροή} - \text{Εκροή} + \text{Αντίδραση} = 0$$

$$\Rightarrow S(N_A)_z - S(N_A)_{z+\Delta z} + R_A V = 0 \quad (*)$$

όπου  $S [L^2]$  είναι η επιφάνεια του στοιχειώδους όγκου ελέγχου,  $V=S\Delta z [L^3]$  είναι ο στοιχειώδης όγκος και  $R_A [M/L^3t]$  είναι ο ρυθμός κατανάλωσης του συστατικού A, ο οποίος αν το B βρίσκεται σε περίσσεια δίνεται από τη σχέση:

$$R_A = -\lambda_1 [A][B] = -\lambda_1 [A] = -\lambda_1 c_A \quad (**)$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (\*) και (\*\*), παίρνοντας το όριο  $\Delta t \rightarrow 0$  και χρησιμοποιώντας τον νόμο του Fick για σταθερό συντελεστή διάχυσης, προκύπτει:



**Σχήμα 4.13:** Δοχείο το οποίο περιέχει ένα υγρό B και ένα αέριο A. Το αέριο A διαχέεται στην υγρή φάση και αντιδρά με το υγρό B.

$$-\Delta z \left[ \frac{(N_A)_{z+\Delta z} - (N_A)_z}{\Delta z} \right] S - \lambda_1 c_A S \Delta z = 0$$

$$\left. \begin{aligned} \Rightarrow \frac{dN_A}{dz} + \lambda_1 c_A &= 0 \\ N_A = J_A = -\mathcal{D}_{AB} \frac{dc_A}{dz} \end{aligned} \right\} \Rightarrow -\mathcal{D}_{AB} \frac{d^2 c_A}{dz^2} + \lambda_1 c_A = 0$$

$$\Rightarrow \frac{d^2 c_A}{dz^2} - m^2 c_A = 0 \quad m = \left( \frac{\lambda_1}{\mathcal{D}_{AB}} \right)^{1/2}$$

$$\Rightarrow c_A = \Omega_1 e^{-mz} + \Omega_2 e^{+mz}$$

Οι σταθερές  $\Omega_1$  και  $\Omega_2$  βρίσκονται από τις οριακές συνθήκες:

$$z=0: \quad c_A = c_{A_s}$$

$$z=L: \quad \frac{dc_A}{dz} = 0$$

Η 2η συνθήκη υποδηλώνει ότι το αέριο Α δεν διαχέεται διαμέσου του πυθμένα του δοχείου. Εφαρμόζοντας τις συνθήκες προκύπτουν οι σχέσεις:

$$c_{A_s} = \Omega_1 + \Omega_2 \quad (*)$$

$$\left. \frac{dc_A}{dz} \right|_{z=L} = -m\Omega_1 e^{-mL} + m\Omega_2 e^{+mL} \Rightarrow 0 = -m\Omega_1 e^{-mL} + m\Omega_2 e^{+mL}$$

$$\Rightarrow \Omega_1 = \Omega_2 \frac{e^{+mL}}{e^{-mL}} \quad (**)$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (\*) and (\*\*) προκύπτει η σταθερά  $\Omega_2$ :

$$c_{A_s} = \Omega_2 \frac{e^{+mL}}{e^{-mL}} + \Omega_2 = \Omega_2 \left( \frac{e^{+mL}}{e^{-mL}} + 1 \right)$$

$$\Rightarrow \Omega_2 = \frac{c_{A_s}}{\frac{e^{+mL}}{e^{-mL}} + 1} \quad (***)$$

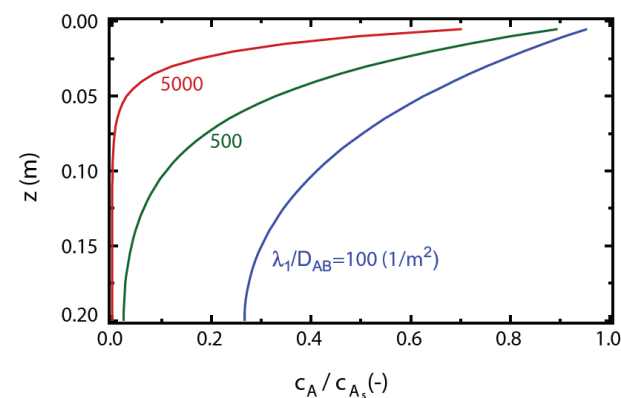
Αντικαθιστώντας την εξίσωση (\*\*\*) στην (\*\*) προκύπτει η σταθερά  $\Omega_1$ :

$$\Omega_1 = c_{A_s} \frac{\frac{e^{+mL}}{e^{-mL}}}{\frac{e^{+mL}}{e^{-mL}} + 1} \Rightarrow \Omega_1 = c_{A_s} \left( \frac{e^{+mL}}{e^{-mL} + e^{+mL}} \right)$$

Έχοντας τις σταθερές  $\Omega_1$  και  $\Omega_2$  η αναλυτική λύση διαμορφώνεται ως εξής:

$$c_A = c_{A_s} \left( \frac{e^{-mz} e^{+mL}}{e^{-mL} + e^{+mL}} \right) + c_{A_s} \left( \frac{e^{-mL} e^{+mz}}{e^{-mL} + e^{+mL}} \right) \left. \cosh x = \frac{e^x + e^{-x}}{2} \right\} \Rightarrow \frac{c_A}{c_{A_s}} = \frac{e^{+m(L-z)}}{2 \cosh mL} + \frac{e^{-m(L-z)}}{2 \cosh mL}$$

$$\Rightarrow \frac{c_A}{c_{A_s}} = \frac{\cosh m(L-z)}{\cosh mL} \quad m = \left( \frac{\lambda_1}{\mathcal{D}_{AB}} \right)^{1/2}$$



## Μέση τιμή συγκέντρωσης

Η μέση τιμή της συγκέντρωσης του A στην υγρή φάση βρίσκεται ως εξής:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\bar{c}_A}{c_{A_s}} &= \frac{\int_0^L \frac{c_A}{c_{A_s}} dz}{\int_0^L dz} = \frac{\int_0^L \frac{\cosh m(L-z)}{\cosh mL} dz}{L} \\ \int \cosh(a+bx) dx &= \frac{1}{b} \sinh(a+bx) \end{aligned} \right\}$$

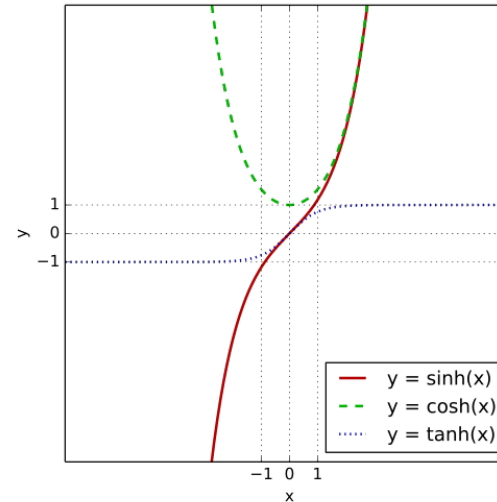
$$\Rightarrow \frac{\bar{c}_A}{c_{A_s}} = \left( \frac{1}{L \cosh mL} \right) \left( \frac{1}{-m} \right) \sinh(mL - mz) \Big|_0^L$$

$$\Rightarrow \frac{\bar{c}_A}{c_{A_s}} = \frac{-1}{mL \cosh mL} \left[ \underbrace{\sinh 0}_0 - \sinh mL \right]$$

$$\Rightarrow \frac{\bar{c}_A}{c_{A_s}} = \frac{\sinh mL}{mL \cosh mL}$$

$$\Rightarrow \frac{\bar{c}_A}{c_{A_s}} = \frac{\tanh mL}{mL}$$

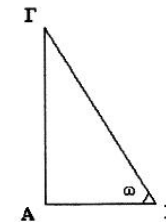
## Υπερβολικές συναρτήσεις



$$\sinh \theta = \frac{e^\theta - e^{-\theta}}{2}$$

$$\cosh \theta = \frac{e^\theta + e^{-\theta}}{2}$$

$$\tanh \theta = \frac{\sinh \theta}{\cosh \theta}$$



$$\sin \omega = A\Gamma/B\Gamma$$

$$\cos \omega = AB/B\Gamma$$

$$\tan \omega = A\Gamma/AB$$

$$\sin \theta = \frac{1}{2i} (e^{i\theta} - e^{-i\theta})$$

$$\cos \theta = \frac{1}{2i} (e^{i\theta} + e^{-i\theta})$$

$$\tan \theta = \frac{\sin \theta}{\cos \theta}$$

# Απλουστευμένο μοντέλο διείσδυσης

Αν θεωρήσουμε ότι το βάθος του δοχείου είναι μεγάλο και η αντίδραση του διαχεόμενου αερίου Α με το υγρό Β είναι πολύ γρήγορη, η συγκέντρωση του διαχεόμενου αερίου Α τείνει στο μηδέν ( $c_A \rightarrow 0$ ) σε βάθος  $\delta$ , δηλαδή πριν φτάσει τον πυθμένα του δοχείου, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 4.15. Αυτή η προσέγγιση είναι ένα απλουστευμένο μοντέλο διείσδυσης όπου τροποποιείται η 2η οριακή συνθήκη του προβλήματος ως εξής:

$$c_A = \Omega_1 e^{-mz} + \Omega_2 e^{+mz} \quad (*)$$

$$z=0: \quad c_A = c_{A_s}$$

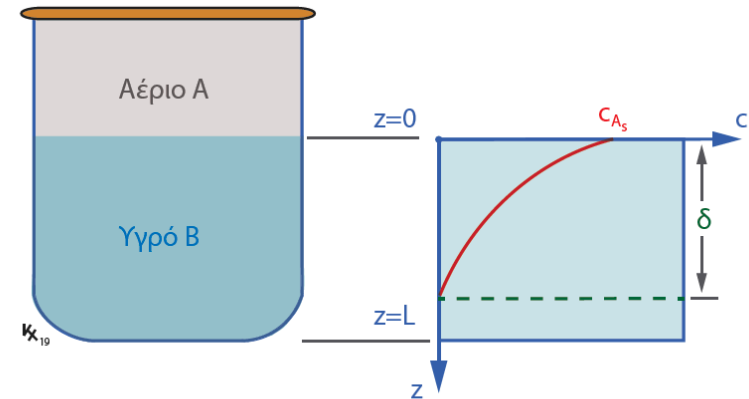
$$z=\delta: \quad c_A = 0$$

Οι σταθερές  $\Omega_1$  και  $\Omega_2$  βρίσκονται από τις οριακές συνθήκες και την αναλυτική λύση:

$$0 = \Omega_1 e^{-m\delta} + \Omega_2 e^{+m\delta} \Rightarrow \Omega_1 = -\Omega_2 \frac{e^{+m\delta}}{e^{-m\delta}}$$

$$c_{A_s} = \Omega_2 \left( 1 - \frac{e^{+m\delta}}{e^{-m\delta}} \right) \Rightarrow \Omega_2 = \frac{c_{A_s}}{1 - \frac{e^{+m\delta}}{e^{-m\delta}}}$$

$$\Omega_1 = -c_{A_s} \frac{\frac{e^{+m\delta}}{e^{-m\delta}}}{1 - \frac{e^{+m\delta}}{e^{-m\delta}}} \Rightarrow \Omega_1 = c_{A_s} \left( \frac{-e^{+m\delta}}{e^{-m\delta} - e^{+m\delta}} \right)$$

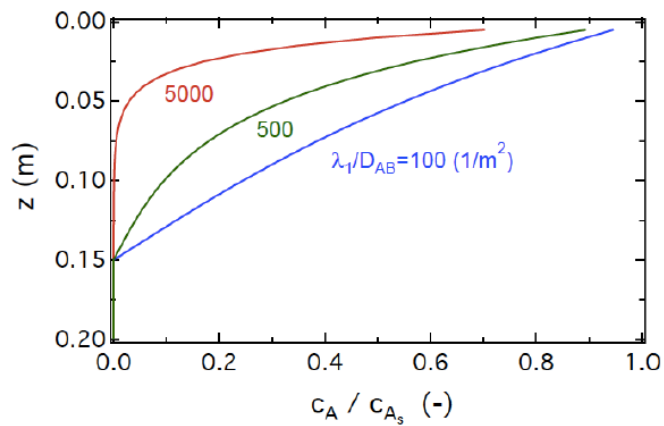


**Σχήμα 4.15:** Απεικόνιση απλουστευμένου μοντέλου διείσδυσης για αέριο Α το οποίο διαχέεται στην υγρή φάση και αντιδρά με το υγρό Β.

Έχοντας τις σταθερές  $\Omega_1$  και  $\Omega_2$  η αναλυτική λύση (\*) διαμορφώνεται ως εξής:

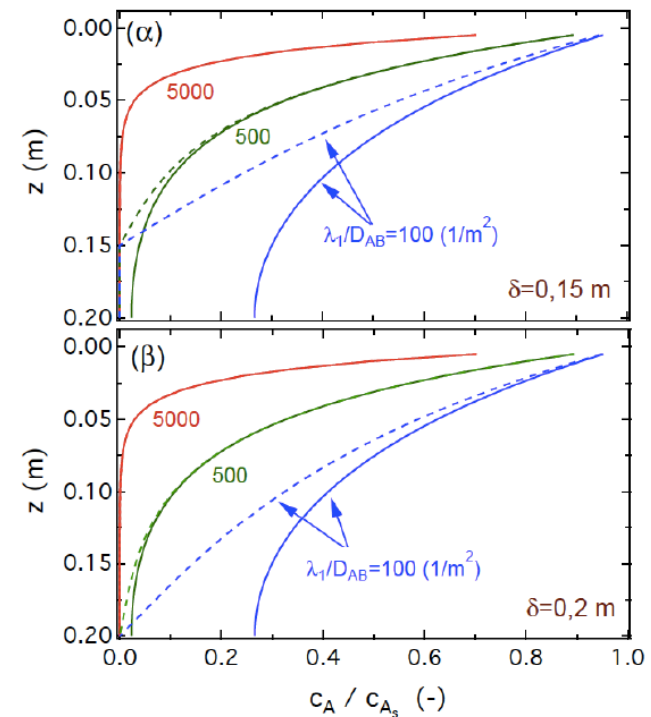
$$c_A = \left. \begin{aligned} & -c_{A_s} \frac{e^{-mz} e^{+m\delta}}{e^{-m\delta} - e^{+m\delta}} + c_{A_s} \frac{e^{+mz} e^{-m\delta}}{e^{-m\delta} - e^{+m\delta}} \\ & \sinh x = \frac{e^x - e^{-x}}{2} \end{aligned} \right\}$$

$$\Rightarrow \frac{c_A}{c_{A_s}} = \frac{e^{+m(\delta-z)}}{2 \sinh m\delta} - \frac{e^{-m(\delta-z)}}{2 \sinh m\delta} \quad m = \left( \frac{\lambda_1}{\mathcal{D}_{AB}} \right)^{1/2}$$



**Σχήμα 4.16:** Συμπεριφορά της αναλυτικής λύσης για την περίπτωση που το μέγιστο βάθος διείσδυσης του αερίου A είναι  $\delta$  (**απλουστευμένο μοντέλο**), συναρτήσει του βάθους του υγρού B στο δοχείο. Εδώ  $\delta=0.15$  m.

Παρατηρούμε ότι η συγκέντρωση του διαχεόμενου αερίου A μέσα στο υγρό B αυξάνει με την αύξηση του συντελεστή μοριακής διάχυσης και με την ελάττωση του συντελεστή ρυθμού αντίδρασης ( $\lambda_1$ ) και τείνει στο μηδέν στο  $z=\delta$ .



**Σχήμα 4.17:** Σύγκριση των αναλυτικών λύσεων για το **ολοκληρωμένο μοντέλο** (συνεχείς καμπύλες) και για το **απλουστευμένο μοντέλο** (διακεκομμένες καμπύλες), συναρτήσει του βάθους  $z$  [m] του υγρού B στο δοχείο και: (α)  $\delta=0.15$  m και (β)  $\delta=0.2$  m.

Παρατηρούμε ότι οι δύο λύσεις συγκλίνουν καλύτερα όταν η αντίδραση του A με το B είναι γρήγορη (μεγάλο  $\lambda_1$ ), ο συντελεστής μοριακής διάχυσης είναι μικρός, η απόσταση από τη διεπιφάνεια είναι μικρή (μικρό  $z$ ), και το βάθος διείσδυσης είναι μεγάλο (μεγάλο  $\delta$ ).

## Παράδειγμα 4.8

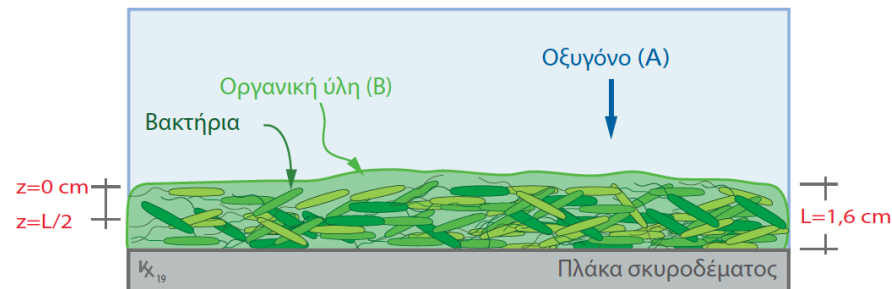
Ένα σύστημα επεξεργασίας στερεών αποβλήτων βασίζεται στην αρχή της αερόβιας ζύμωσης για την αποσύνθεση οργανικής ύλης στα βασικά χημικά συστατικά της. Τα βακτήρια που βρίσκονται εντός της οργανικής ύλης χρησιμοποιούν οξυγόνο από την ατμόσφαιρα για τη διεργασία αποσύνθεσης. Θεωρείστε ότι ένα επίπεδο στρώμα οργανικής ύλης με πάχος  $L=1,6$  cm έχει τοποθετηθεί πάνω σε μια πλάκα σκυροδέματος (αδιαπέραστο στρώμα). Το πάνω μέρος του στρώματος οργανικής ύλης είναι εκτεθειμένο σε ατμοσφαιρικό αέρα, και διατηρείται μια σταθερή συγκέντρωση οξυγόνου,  $c_{A0}$ , στη διεπιφάνεια οργανικής ύλης-αέρος. Ο συντελεστής διάχυσης οξυγόνου (A) στην οργανική ύλη (B) είναι  $D_{AB}$  και ο ρυθμός κατανάλωσης του οξυγόνου από τις βιοχημικές αντιδράσεις δίνεται από τη σχέση  $R_A = -\lambda_1 c_A$ . Να υπολογιστεί η τιμή της κανονικοποιημένης συγκέντρωσης  $c_A / c_{A0}$  στο ήμισυ του πάχους της οργανικής ύλης ( $z=L/2$ ) αν ο λόγος  $\lambda_1 / D_{AB} = 900 \text{ m}^{-2}$ .

### Λύση:

Το συγκεκριμένο πρόβλημα που απεικονίζεται στο Σχήμα Π4.8 μαθηματικά είναι ένα πρόβλημα διάχυσης με ομογενή αντίδραση, για το οποίο γνωρίζουμε ότι η κατανομή της συγκέντρωσης οξυγόνου εντός της οργανικής ύλης περιγράφεται από τις σχέσεις

$$\frac{c_A}{c_{A_s}} = \frac{\cosh m(L-z)}{\cosh mL}$$

$$m = \left( \frac{\lambda_1}{D_{AB}} \right)^{1/2} = \left( \frac{900}{\text{m}^2} \right)^{1/2} = \left( \frac{900}{\text{m}^2} \right)^{1/2} = \frac{30}{\text{m}}$$



**Σχήμα Π4.8:** Διάχυση οξυγόνου σε οργανική ύλη που περιέχει βακτήρια τα οποία καταναλώνουν το οξυγόνο.

Επομένως η κανονικοποιημένη συγκέντρωση  $c_A/c_{A0}$  υπολογίζεται με  $m=30/\text{m}$ ,  $L=0,016$  m και  $z=0,008$  m ως εξής:

$$\frac{c_A}{c_{A_s}} = \frac{\cosh[(30/\text{m})(0,016-0,008)\text{m}]}{\cosh[(30/\text{m})(0,016\text{m})]} = \frac{\cosh[0,24]}{\cosh[0,48]} = \frac{1,029}{1,117}$$

$$\Rightarrow \frac{c_A}{c_{A_s}} = 0,921 \quad \bullet$$

## Παράδειγμα 4.9

Το πρόβλημα της μεταφοράς οξυγόνου (είδος A) σε μια βιολογική μεμβράνη (είδος B) μπορεί να προσεγγιστεί θεωρώντας ότι η μεμβράνη είναι ένας επίπεδος τοίχος πάχους  $L$ , η γραμμομοριακή συγκέντρωση  $c_A(0)$  του οξυγόνου στην εξωτερική επιφάνεια ( $x=0$ ), διατηρείται σταθερή και η απορρόφηση του οξυγόνου από τη μεμβράνη μπορεί να θεωρηθεί ότι διατηρεί μια σταθερή συγκέντρωση  $c_A(L)$  του οξυγόνου στην εσωτερική επιφάνεια ( $x=L$ ) της μεμβράνης, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα Π4.9. Υπάρχει κατανάλωση οξυγόνου στη βιολογική μεμβράνη λόγω μεταβολικών διεργασιών, και η ομογενής αντίδραση είναι μηδενικής τάξης, με ρυθμό  $r_A = -\lambda_0$ . Να αναπτύξετε μια μαθηματική έκφραση για την κατανομή της συγκέντρωσης οξυγόνου στη μεμβράνη.

### Λύση:

Το ισοζύγιο μάζας για το οξυγόνο στη μεμβράνη είναι:

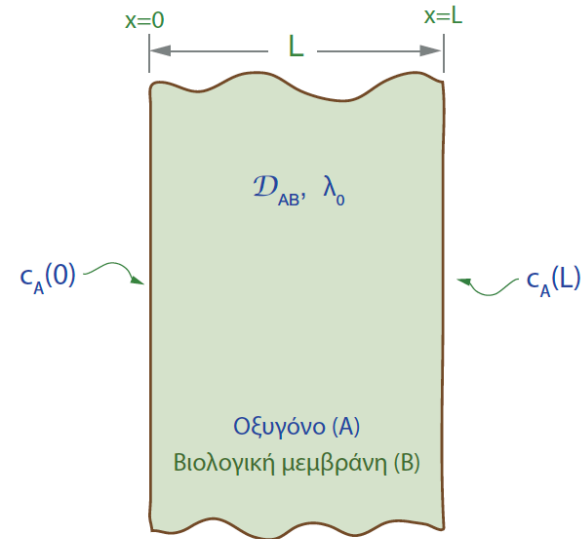
$$\left. \begin{aligned} (N_A)_{x=0} S - (N_A)_{x+\Delta x=L} S + r_A V &= 0 \\ r_A &= -\lambda_0 \\ V &= S \Delta x \end{aligned} \right\} \Rightarrow -\Delta x \frac{[(N_A)_{x+\Delta x=L} - (N_A)_{x=0}] S}{\Delta x} - \lambda_0 (S \Delta x) = 0$$

Παίρνοντας το  $\lim \Delta x \rightarrow 0$  δίνει τη διαφορική εξίσωση:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dN_A}{dx} + \lambda_0 &= 0 \\ N_A = J_A = -D_{AB} \frac{dc_A}{dx} \end{aligned} \right\} \Rightarrow -D_{AB} \frac{d^2 c_A}{dx^2} + \lambda_0 = 0$$

$$\Rightarrow \frac{d^2 c_A}{dx^2} - \frac{\lambda_0}{D_{AB}} = 0 \Rightarrow \frac{dc_A}{dx} = \left( \frac{\lambda_0}{D_{AB}} \right) x + \Omega_1$$

$$\Rightarrow c_A = \left( \frac{\lambda_0}{2D_{AB}} \right) x^2 + \Omega_1 x + \Omega_2 \quad (\Pi 1)$$



Σχήμα Π4.9: Μεταφορά οξυγόνου σε μια βιολογική μεμβράνη πάχους  $L$ .

Οι σταθερές  $\Omega_1$  και  $\Omega_2$  βρίσκονται με την εφαρμογή των οριακών συνθηκών:

$$x = 0: \quad c_A = c_A(0) \quad (\Pi 2)$$

$$x = L: \quad c_A = c_A(L) \quad (\Pi 3)$$

Εφαρμόζοντας τη οριακή συνθήκη (Π2) στην εξίσωση (Π1) βρίσκεται η σταθερά  $\Omega_2$ :

$$\Omega_2 = c_A(0) \quad (\Pi 4)$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (Π1) και (Π4) και εφαρμόζοντας την οριακή συνθήκη (Π3) προσδιορίζεται η σταθερά  $\Omega_1$ :

$$c_A(L) = \left( \frac{\lambda_0}{2\mathcal{D}_{AB}} \right) L^2 + \Omega_1 L + c_A(0)$$

$$\Rightarrow \Omega_1 = \frac{c_A(L) - c_A(0)}{L} - \frac{\lambda_0 L}{2\mathcal{D}_{AB}} \quad (\Pi 5)$$

Αντικαθιστώντας τις σταθερές  $\Omega_1$  και  $\Omega_2$  στην εξίσωση (Π1) προκύπτει η σχέση που περιγράφει την κατανομή της συγκέντρωσης οξυγόνου στη βιολογική μεμβράνη:

$$c_A(x) = \left( \frac{\lambda_0}{2\mathcal{D}_{AB}} \right) x^2 + \left[ \frac{c_A(L) - c_A(0)}{L} - \frac{\lambda_0 L}{2\mathcal{D}_{AB}} \right] x + c_A(0)$$

$$\Rightarrow c_A(x) = \left( \frac{\lambda_0}{2\mathcal{D}_{AB}} \right) x(x-L) + \left[ c_A(L) - c_A(0) \right] \frac{x}{L} + c_A(0) \quad \bullet$$

# Διάχυση με χημική αντίδραση μέσα σε πορώδη καταλύτη

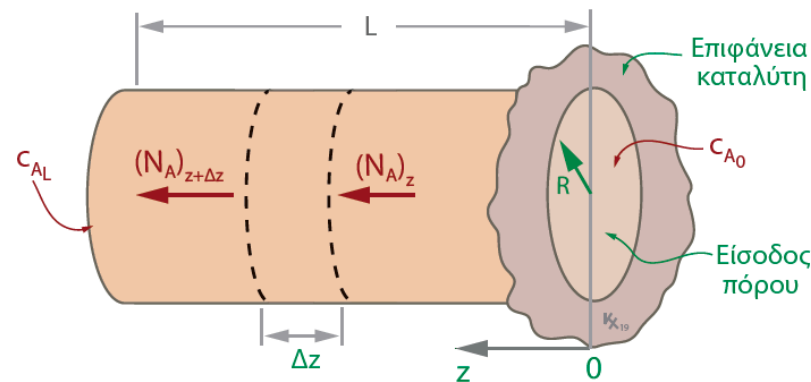
Για την περίπτωση διάχυσης και αντίδρασης της οργανικής ένωσης A μέσα σε πορώδη καταλύτη, όπου ισχύουν οι εξής παραδοχές: (1) η καταλυτική αντίδραση είναι ετερογενής, (2) η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι  $A \rightarrow B$ , (3) οι πόροι του καταλύτη είναι στενοί κύλινδροι όπου διαχέεται η ένωση A και αντιδρά στην επιφάνεια των τοιχωμάτων του πόρου, ακολουθώντας κινητική πρώτης-τάξης και (4) η ένωση A είναι ομοιόμορφα καταναμεμημένη ακτινικά στον πόρο και η συγκέντρωσή του μεταβάλλεται μόνο κατά μήκος του πόρου.

Το ισοζύγιο μάζας για την ένωση A στο στοιχειώδη όγκο ελέγχου μέσα στο εσωτερικό του πόρου για συνθήκες μόνιμης κατάστασης δίνεται από τη σχέση:

$$\left. \begin{aligned} (N_A S)_z - (N_A S)_{z+\Delta z} + (P\Delta z)r_A &= 0 \\ S &= \pi R^2 \\ P &= 2\pi R \\ -r_A &= \lambda_1 c_A \end{aligned} \right\}$$

$$\Rightarrow \pi R^2 (N_A)_z - \pi R^2 (N_A)_{z+\Delta z} + (2\pi R\Delta z)(-\lambda_1 c_A) = 0$$

$$\Rightarrow -\frac{R[(N_A)_{z+\Delta z} - (N_A)_z]}{\Delta z} - 2\lambda_1 c_A = 0$$



**Σχήμα 4.18:** Κυλινδρικός πόρος καταλύτη με ακτίνα R [L], μήκος L [L] και σταθερή συγκέντρωση στην είσοδο του πόρου  $c_{A_0}$ .

Στο όριο  $\lim \Delta z \rightarrow 0$  έχουμε:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dN_A}{dz} + \frac{2}{R}\lambda_1 c_A &= 0 \\ N_A &= -\mathcal{D}_{AB} \frac{dc_A}{dz} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{d}{dz} \left( -\mathcal{D}_{AB} \frac{dc_A}{dz} \right) + \frac{2}{R}\lambda_1 c_A = 0$$

$$\Rightarrow \frac{d^2 c_A}{dz^2} - \frac{2\lambda_1}{R\mathcal{D}_{AB}} c_A = 0$$

$$\Rightarrow c_A = \Omega_1 e^{-mz} + \Omega_2 e^{+mz} \quad m = \left( \frac{2\lambda_1}{R\mathcal{D}_{AB}} \right)^{1/2} \quad (*)$$

Οι σταθερές  $\Omega_1$  και  $\Omega_2$  βρίσκονται από τις οριακές συνθήκες:

$$z=0: c_A = c_{A_0}$$

$$z=L: c_A = c_{A_L}$$

ως εξής:

$$c_{A_0} = \Omega_1 + \Omega_2$$

$$c_{A_L} = \Omega_1 e^{-mL} + \Omega_2 e^{+mL}$$

Συνδυάζοντας τις παραπάνω δύο εξισώσεις προκύπτει:

$$c_{A_L} = (c_{A_0} - \Omega_2) e^{-mL} + \Omega_2 e^{+mL} \Rightarrow \Omega_2 (e^{+mL} - e^{-mL}) = c_{A_L} - c_{A_0} e^{-mL}$$

$$\Rightarrow \Omega_2 = \frac{c_{A_L} - c_{A_0} e^{-mL}}{e^{+mL} - e^{-mL}} \quad (**)$$

$$\Omega_1 = c_{A_0} - \frac{c_{A_L} - c_{A_0} e^{-mL}}{e^{+mL} - e^{-mL}} \quad (***)$$

Αντικαθιστώντας τις εξισώσεις (\*\*) και (\*\*\*) στην (\*) προκύπτει:

$$c_A = c_{A_0} e^{-mz} - \left( \frac{c_{A_L} - c_{A_0} e^{-mL}}{e^{+mL} - e^{-mL}} \right) e^{-mz} + \left( \frac{c_{A_L} - c_{A_0} e^{-mL}}{e^{+mL} - e^{-mL}} \right) e^{+mz}$$

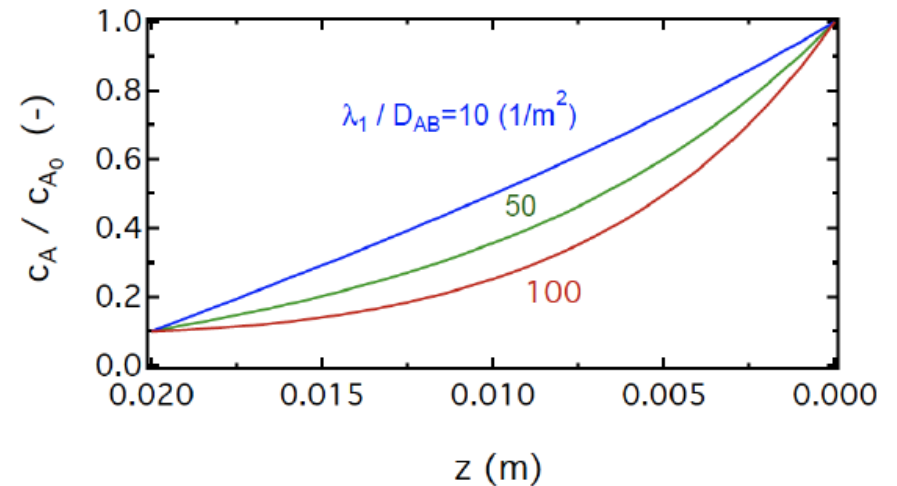
$$\sinh x = \frac{e^x - e^{-x}}{2}$$

$$\Rightarrow c_A = c_{A_0} e^{-mz} - \left( \frac{c_{A_L} - c_{A_0} e^{-mL}}{2 \sinh mL} \right) e^{-mz} + \left( \frac{c_{A_L} - c_{A_0} e^{-mL}}{2 \sinh mL} \right) e^{+mz}$$

$$\Rightarrow c_A = c_{A_0} e^{-mz} \left( \frac{e^{mL} - e^{-mL}}{2 \sinh mL} \right) - \frac{c_{A_L} e^{-mz} - c_{A_0} e^{-m(L+z)}}{2 \sinh mL} + \frac{c_{A_L} e^{+mz} - c_{A_0} e^{-m(L-z)}}{2 \sinh mL}$$

$$\Rightarrow c_A = c_{A_0} \left[ \frac{e^{+m(L-z)} - e^{-m(L-z)}}{2 \sinh mL} \right] + c_{A_L} \left[ \frac{e^{+mz} - e^{-mz}}{2 \sinh mL} \right]$$

$$\Rightarrow c_A = c_{A_0} \left[ \frac{\sinh m(L-z)}{\sinh mL} \right] + c_{A_L} \left[ \frac{\sinh mz}{\sinh mL} \right] \quad m = \left( \frac{2\lambda_1}{R \mathcal{D}_{AB}} \right)^{1/2}$$



Ο ρυθμός αντίδρασης,  $W_A$ , σε κάθε πόρο ισούται με το ρυθμό μεταφοράς,  $N_A S$ , του συστατικού A στο άνοιγμα του πόρου:

$$\left. \begin{aligned} W_A &= (N_A)_{z=0} S \\ N_A &= -\mathcal{D}_{AB} \frac{dc_A}{dz} \end{aligned} \right\} \Rightarrow W_A = -S \mathcal{D}_{AB} \left. \frac{dc_A}{dz} \right|_{z=0} \quad (****)$$

Από την αναλυτική λύση βρίσκεται η παράγωγος της συγκέντρωσης  $c_A$  ως προς το  $z$  και υπολογίζεται στο  $z=0$  ως εξής:

$$\begin{aligned} \frac{dc_A}{dz} &= c_{A_0} \left[ \frac{\cosh m(L-z)}{\sinh mL} \right] (-m) + c_{A_L} \left[ \frac{\cosh mz}{\sinh mL} \right] (m) \\ \Rightarrow \left. \frac{dc_A}{dz} \right|_{z=0} &= -m c_{A_0} \left( \frac{\cosh mL}{\sinh mL} \right) + \frac{m c_{A_L}}{\sinh mL} \end{aligned}$$

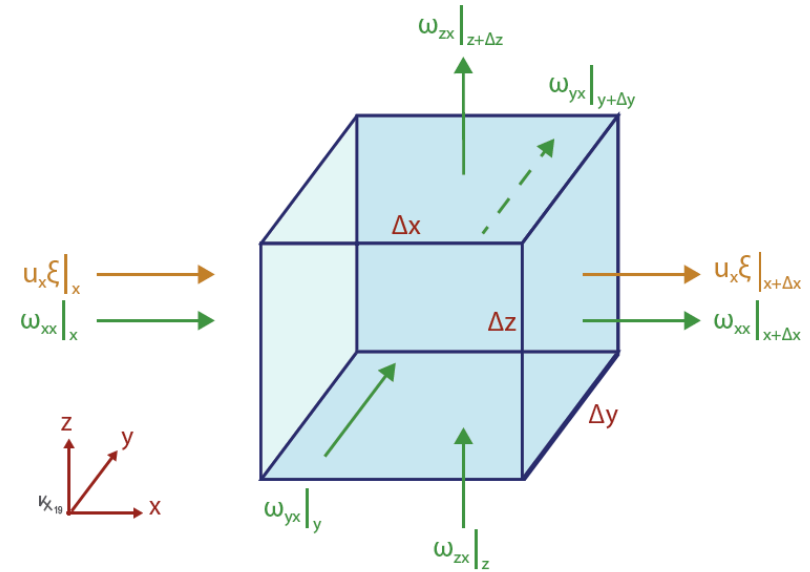
Αντικατάσταση της παραπάνω εξίσωσης στην (\*\*\*\*) δίνει το ρυθμό αντίδρασης του συστατικού A:

$$W_A = \frac{m S \mathcal{D}_{AB}}{\sinh mL} (c_{A_0} \cosh mL - c_{A_L})$$

$$m = \left( \frac{2\lambda_1}{R \mathcal{D}_{AB}} \right)^{1/2}$$

# Γενικευμένη εξίσωση μεταφοράς (ΓΕΜ)

Είναι δυνατό να υπάρχει μια γενικευμένη εξίσωση μεταφοράς (ΓΕΜ) η οποία να ισχύει για όλες τις πιθανές περιπτώσεις μεταφοράς. Για να εξαχθεί αυτή η γενικευμένη εξίσωση μεταφοράς, ορίζεται “ $\xi$ ” μια αυθαίρετη συνεχής συνάρτηση που περιγράφει κάποια ιδιότητα ενός ρευστού. Η συνάρτηση αυτή θα μπορούσε να είναι ένα βαθμωτό πεδίο όπως η μάζα και η θερμότητα, ένα διανυσματικό πεδίο όπως η ορμή, ή ένας τανυστής όπως η διατμητική τάση. Για την εφαρμογή του ισοζυγίου της συνάρτησης  $\xi$  σε έναν όγκο ελέγχου με διαστάσεις  $\Delta x$ ,  $\Delta y$  και  $\Delta z$ , όλες οι επιφανειακές δυνάμεις που δρουν στον όγκο ελέγχου περιγράφονται με τη συνάρτηση “ $\omega$ ”, ενώ οι εσωτερικές δυνάμεις περιγράφονται με τη συνάρτηση “ $\sigma$ ”. Επιφανειακές δυνάμεις είναι αυτές που μπορούν να δράσουν και σε κατευθύνσεις διαφορετικές από την κατεύθυνση ροής, και εδώ χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν ιδιότητες όπως η διατμητική τάση και η διάχυση. Οι εσωτερικές δυνάμεις περιλαμβάνουν τη δύναμη της βαρύτητας, ηλεκτρομαγνητικές δυνάμεις, αντιδράσεις, και πηγές παραγωγής που μπορούν να επηρεάσουν την  $\xi$  εντός του όγκου ελέγχου.



Στοιχειώδης όγκος ελέγχου για τη μεταφορά της αυθαίρετης συνεχούς συνάρτησης  $\xi$ , εξαιτίας της συναγωγής στην κατεύθυνση  $x$  ( $u_x$ ).

Το ισοζύγιο μεταφοράς της συνάρτησης  $\xi$  ορίζεται ως εξής:

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

Ο **ρυθμός ροής της ξ** που εισέρχεται και εξέρχεται του όγκου ελέγχου εξαιτίας της συναγωγής u στις τρεις κατευθύνσεις x, y και z είναι:

$$\text{Εισροή} = u_x \xi|_x (\Delta y \Delta z) + u_y \xi|_y (\Delta x \Delta z) + u_z \xi|_z (\Delta x \Delta y)$$

$$\text{Εκροή} = u_x \xi|_{x+\Delta x} (\Delta y \Delta z) + u_y \xi|_{y+\Delta y} (\Delta x \Delta z) + u_z \xi|_{z+\Delta z} (\Delta x \Delta y)$$

Οι **επιφανειακές δυνάμεις** μπορούν να αποτελούνται από εννέα συνιστώσες, επομένως η εισροή και εκροή δυνάμεων δίνονται από τις σχέσεις:

$$\begin{aligned} \text{Εισροή δυνάμεων} = & \left( \omega_{xx}|_x + \omega_{xy}|_x + \omega_{xz}|_x \right) (\Delta y \Delta z) \\ & + \left( \omega_{yx}|_y + \omega_{yy}|_y + \omega_{yz}|_y \right) (\Delta x \Delta z) \\ & + \left( \omega_{zx}|_z + \omega_{zy}|_z + \omega_{zz}|_z \right) (\Delta x \Delta y) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Εκροή δυνάμεων} = & \left( \omega_{xx}|_{x+\Delta x} + \omega_{xy}|_{x+\Delta x} + \omega_{xz}|_{x+\Delta x} \right) (\Delta y \Delta z) \\ & + \left( \omega_{yx}|_{y+\Delta y} + \omega_{yy}|_{y+\Delta y} + \omega_{yz}|_{y+\Delta y} \right) (\Delta x \Delta z) \\ & + \left( \omega_{zx}|_{z+\Delta z} + \omega_{zy}|_{z+\Delta z} + \omega_{zz}|_{z+\Delta z} \right) (\Delta x \Delta y) \end{aligned}$$

Οι **εσωτερικές δυνάμεις** που δρουν σε όλο τον στοιχειώδη όγκο ελέγχου είναι:

$$\text{Εσωτερικές δυνάμεις} = (\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z) (\Delta x \Delta y \Delta z)$$

Η **συσσώρευση της ξ** στον όγκο ελέγχου είναι:

$$\text{Συσσώρευση} = \frac{d\xi}{dt} (\Delta x \Delta y \Delta z)$$

Χρησιμοποιώντας τον ορισμό του ισοζυγίου μεταφοράς της συνάρτησης ξ και αθροίζοντας όλες τις δυνάμεις, διαιρώντας με  $\Delta x \Delta y \Delta z$  και παίρνοντας το όριο  $\lim_{\Delta x \Delta y \Delta z \rightarrow 0}$  και χρησιμοποιώντας το διανυσματικό διαφορικό τελεστή ανάδελτα, προκύπτει η **γενικευμένη εξίσωση μεταφοράς**:

$$\underbrace{\frac{\partial \xi}{\partial t}}_{\text{Συσσώρευση}} = - \underbrace{\nabla \cdot \xi \mathbf{U}}_{\text{Συναγωγή}} - \underbrace{\nabla \cdot \mathbf{\Omega}}_{\text{Διασπορά}} + \underbrace{\Sigma}_{\text{Παραγωγή}}$$

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} u_x \\ u_y \\ u_z \end{pmatrix} \quad \mathbf{\Omega} = \begin{pmatrix} \omega_{xx} & \omega_{xy} & \omega_{xz} \\ \omega_{yx} & \omega_{yy} & \omega_{yz} \\ \omega_{zx} & \omega_{zy} & \omega_{zz} \end{pmatrix} \quad \nabla = \mathbf{i} \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial z}$$

$$\nabla \cdot = \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z}$$

$$\Sigma = \sigma_x + \sigma_y + \sigma_z$$

## Ειδικές περιπτώσεις της ΓΕΜ

### Εξίσωση Διατήρησης:

Για την περίπτωση που μας ενδιαφέρει η μεταφορά μαζικής συγκέντρωσης (πυκνότητα) τότε η αυθαίρετη συνεχής συνάρτηση παίρνει τη μορφή  $\xi = \rho$ , και ο όρος  $\rho \mathbf{U}$  είναι ο ρυθμός μάζας. Επιπλέον, αν δεν υπάρχει αντίδραση και δεν ασκούνται επιφανειακές δυνάμεις ( $\omega = \sigma = 0$ ), τότε η ΓΕΜ απλουστεύεται στην ακόλουθη εξίσωση η οποία είναι γνωστή ως εξίσωση διατήρησης (σε διανυσματική μορφή):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{U} = 0$$
$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \left( \frac{\partial \rho u_x}{\partial x} + \frac{\partial \rho u_y}{\partial y} + \frac{\partial \rho u_z}{\partial z} \right) = 0$$

Η παραπάνω εξίσωση εκφράζει την αρχή διατήρησης της μάζας του ρευστού και ισχύει για κάθε είδος ρευστού. Αν το ρευστό είναι ασυμπίεστο, δηλαδή η πυκνότητα του ρευστού είναι σταθερή, τότε το  $\rho$  είναι σταθερό (δεν είναι συνάρτηση των  $t, x, y, z$ ) και κατά συνέπεια ισχύει η σχέση:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial \rho}{\partial x} = \frac{\partial \rho}{\partial y} = \frac{\partial \rho}{\partial z} = 0$$

Σε αυτή την περίπτωση η εξίσωση διατήρησης απλουστεύεται περαιτέρω ως εξής:

$$\nabla \cdot \mathbf{U} = 0$$

$$\frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} + \frac{\partial u_z}{\partial z} = 0$$

### Εξίσωση Navier-Stokes:

Για την περίπτωση που μας ενδιαφέρει η μεταφορά ορμής, τότε ορίζουμε  $\xi = \rho \mathbf{U}$ , και η ΓΕΜ περιγράφει μεταφορά ορμής. Αν οι επιφανειακές δυνάμεις που ασκούνται είναι η διατμητική τάση και η πίεση, τότε:

$$\mathbf{\Omega} = \boldsymbol{\tau} + \mathbf{p} = \begin{pmatrix} \tau_{xx} + p & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \tau_{yy} + p & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \tau_{zz} + p \end{pmatrix}$$

και αν η **εσωτερική δύναμη** που ασκείται είναι η δύναμη της **βαρύτητας**:

$$\Sigma = \rho \begin{pmatrix} g_x \\ g_y \\ g_z \end{pmatrix} = \rho \mathbf{g}$$

τότε η ΓΕΜ παίρνει την παρακάτω μορφή της εξίσωσης **Full Navier-Stokes**:

$$\frac{\partial(\rho \mathbf{U})}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho \mathbf{U}) \mathbf{U} - \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} - \nabla p + \rho \mathbf{g} \quad (*)$$

Για **ασυμπίεστα ρευστά** (incompressible flow) το  $\rho$  και  $\mu$  είναι **σταθερά**. Επομένως ισχύει η σχέση:

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{U}) \mathbf{U} = \rho \nabla \mathbf{U}^2 \quad (**)$$

και βάσει του ορισμού της διατμητικής τάσης σε διανυσματική μορφή:

$$\boldsymbol{\tau} = -\mu \nabla \mathbf{U}$$

Η εξίσωση Full Navier-Stokes μετατρέπεται ως εξής:

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\tau} = -\nabla \cdot (\mu \nabla \mathbf{U}) = -\mu \nabla^2 \mathbf{U} \quad (***)$$

Αντικαθιστώντας τις εξισώσεις (\*\*) και (\*\*\*) στην (\*) και συγχρόνως χρησιμοποιώντας την ουσιαστική παράγωγο (substantial derivative):

$$\frac{D}{Dt} \equiv \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{U} \cdot \nabla \equiv \frac{\partial}{\partial t} + u_x \frac{\partial}{\partial x} + u_y \frac{\partial}{\partial y} + u_z \frac{\partial}{\partial z}$$

προκύπτει η εξίσωση **Navier-Stokes για ασυμπίεστα ρευστά**:

$$\rho \frac{D\mathbf{U}}{Dt} = \mu \nabla^2 \mathbf{U} - \nabla p + \rho \mathbf{g} \quad (****)$$

Περαιτέρω, αν η ροή είναι **ατριβής** τότε το  $\mu$  είναι μηδενικό ( $\mu=0$ ) και η εξίσωση (\*\*\*\*) απλουστεύεται ως εξής:

$$\rho \frac{D\mathbf{U}}{Dt} = -\nabla p + \rho \mathbf{g}$$

Η παραπάνω εξίσωση είναι γνωστή ως **εξίσωση Euler**.

### Εξίσωση μεταφοράς μάζας:

Για την περίπτωση που μας ενδιαφέρει η μεταφορά γραμμομοριακής συγκέντρωσης ενός συστατικού τότε η αυθαίρετη συνεχής συνάρτηση παίρνει τη μορφή  $\xi=c$ . Θεωρώντας ότι ο όρος για τη διασπορά  $(\nabla \cdot \Omega)$  μπορεί να εκφραστεί βάσει του πρώτου νόμου του Fick (Fickian dispersion)  $\nabla \cdot \Omega = \nabla \cdot j = \nabla \cdot (-D \nabla c)$ , ο όρος παραγωγής ( $\Sigma$ ) ισούται με το ρυθμό αντίδρασης ( $\Sigma=r_c$ ) και ότι η ταχύτητα διήθησης  $\mathbf{U}$  είναι σταθερή, τότε η γενικευμένη εξίσωση μεταφοράς παίρνει τη μορφή:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla \cdot c \mathbf{U} - \nabla \cdot j + r_c \\ j = -D \nabla c \\ \mathbf{U} = \text{σταθερό} \end{array} \right\} \Rightarrow \left. \begin{array}{l} \frac{\partial c}{\partial t} = -\mathbf{U} \cdot \nabla c + \nabla \cdot (D \nabla c) + r_c \\ D = \text{σταθερό} \end{array} \right\}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial c}{\partial t} = -\mathbf{U} \cdot \nabla c + D \nabla^2 c + r_c$$

Η παραπάνω εξίσωση είναι γνωστή ως εξίσωση συναγωγής-διασποράς-αντίδρασης.

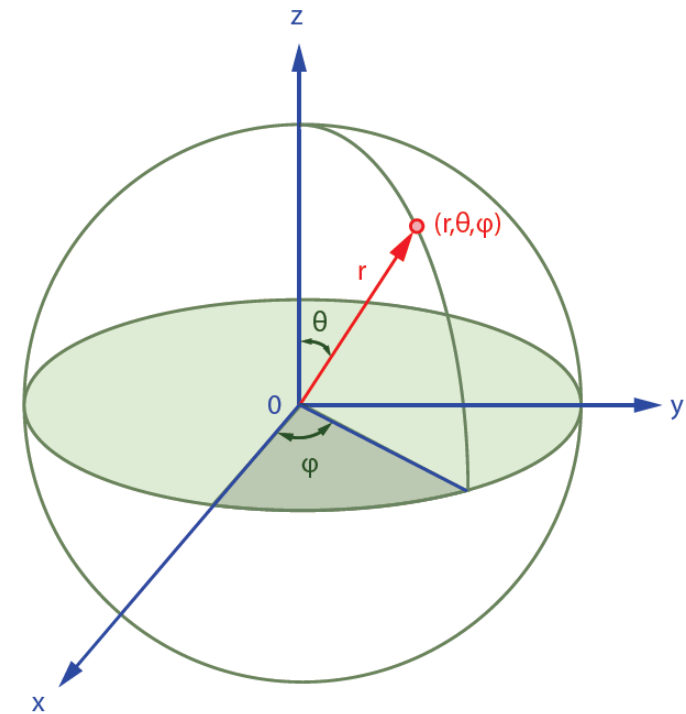
## Σφαιρικές συντεταγμένες

Σε σφαιρικές συντεταγμένες, όπως ορίζονται στο Σχήμα δεξιά, η εξίσωση **συναγωγής-διασποράς-αντίδρασης** παίρνει τη μορφή:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \left[ u_r \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{u_\theta}{r} \frac{\partial c}{\partial \theta} + \frac{u_\phi}{r \sin \theta} \frac{\partial c}{\partial \phi} \right] + D \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial c}{\partial \theta} \right) + \frac{u_\phi}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 c}{\partial \phi^2} \right] + r_c$$

Αν η συγκέντρωση είναι συνάρτηση μόνο της συντεταγμένης  $r$  (**σφαιρική συμμετρία**), τότε:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -u_r \frac{\partial c}{\partial r} + D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right) + r_c$$



**Σχήμα 6.38:** Ορισμός των σφαιρικών συντεταγμένων  $r$ ,  $\theta$  και  $\phi$ .

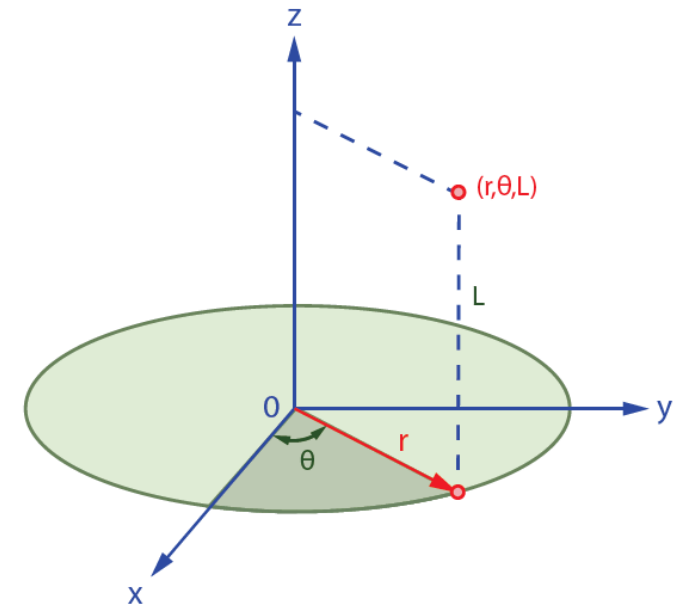
## Κυλινδρικές συντεταγμένες

Αν η συγκέντρωση είναι συνάρτηση μόνο της συντεταγμένης  $r$  (σφαιρική συμμετρία), τότε:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -u_r \frac{\partial c}{\partial r} - \frac{u_\theta}{r} \frac{\partial c}{\partial \theta} - u_z \frac{\partial c}{\partial z} + D \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial c}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 c}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right] + r_c$$

Αν υπάρχει **κυκλική συμμετρία** και η ροή είναι κατά μήκος του κυλίνδρου, τότε:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -u_z \frac{\partial c}{\partial z} + \frac{D}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial c}{\partial r} \right) + r_c$$

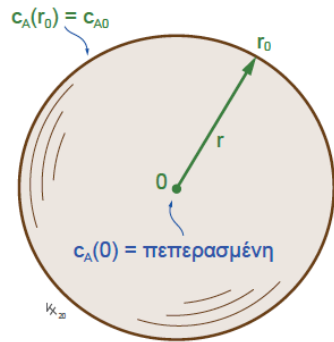


**Σχήμα 6.39:** Ορισμός των κυλινδρικών συντεταγμένων  $r$ ,  $\theta$  και  $L$ .

## Παράδειγμα 6.9

Σε ένα σφαιρικό μικροοργανισμό με ακτίνα  $r_0$  (βλέπε Σχήμα Π6.9) καταναλώνεται οξυγόνο (συστατικό A) βάσει μιας ομογενούς χημικής αντίδρασης μηδενικής τάξης ( $r_c = -k_0$ ). Να αναπτυχθεί η εξίσωση που περιγράφει την ακτινική κατανομή της συγκέντρωσης του οξυγόνου μέσα στο μικροοργανισμό,  $c(r)$ , αν η συγκέντρωση του οξυγόνου στην επιφάνεια του μικροοργανισμού παραμένει σταθερή ( $c(r_0) = c_{A0}$ ), το σύστημα βρίσκεται σε μόνιμη κατάσταση και η συγκέντρωση του οξυγόνου στο κέντρο του μικροοργανισμού είναι πεπερασμένη ( $c(0) \neq \infty$ ).

### Λύση:



Σχήμα Π6.9: Σφαιρικός μικροοργανισμός με ακτίνα  $r_0$  και με σταθερή συγκέντρωση οξυγόνου  $c_{A0}$  στη επιφάνειά του.

Η εξίσωση μεταφοράς μάζας σε σφαιρικές συντεταγμένες (σφαιρική συμμετρία και μονοδιάστατη ακτινική μεταφορά) δίνεται από την εξίσωση:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = -u_r \frac{\partial c_A}{\partial r} + D_{AB} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial c_A}{\partial r} \right) + r_c \quad (\text{Π1})$$

Επειδή το σύστημα βρίσκεται σε μόνιμη κατάσταση ( $\partial c / \partial t = 0$ ) και η ροή στο εσωτερικό του μικροοργανισμού είναι μηδενική ( $u_r = 0$ ), η εξίσωση (Π1) μετά από αντικατάσταση του ρυθμού αντίδρασης ( $r_c = -k_0$ ) και δύο ολοκληρώσεις απλουστεύεται ως εξής:

$$\begin{aligned} \Rightarrow D_{AB} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dc_A}{dr} \right) - k_0 &= 0 \Rightarrow \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dc_A}{dr} \right) = \frac{k_0 r^2}{D_{AB}} \\ \Rightarrow \int d \left( r^2 \frac{dc_A}{dr} \right) &= \int \frac{k_0}{D_{AB}} r^2 dr \Rightarrow r^2 \frac{dc_A}{dr} = \frac{k_0}{D_{AB}} \left( \frac{r^3}{3} \right) + \Omega_1 \\ \Rightarrow \frac{dc_A}{dr} &= \frac{k_0 r}{3D_{AB}} + \frac{\Omega_1}{r^2} \Rightarrow \int dc_A = \int \left( \frac{k_0 r}{3D_{AB}} + \frac{\Omega_1}{r^2} \right) dr \Rightarrow \\ \Rightarrow c_A &= \frac{k_0 r^2}{6D_{AB}} - \frac{\Omega_1}{r} + \Omega_2 \end{aligned} \quad (\text{Π2})$$

όπου οι σταθερές  $\Omega_1$  και  $\Omega_2$  βρίσκονται από τις οριακές συνθήκες:

$$c_A(0) \neq \infty \text{ (finite)} \quad (\text{Π3})$$

$$c_A(r_0) = c_{A0} \quad (\text{Π4})$$

Εφαρμόζοντας τη συνθήκη (Π3) στην (Π2) προκύπτει:

$$c_A(0) = 0 - \frac{\Omega_1}{0} + \Omega_2$$

$$\Rightarrow \Omega_1 = 0 \quad (\Pi 5)$$

Εφαρμόζοντας τη συνθήκη (Π4) και την (Π5) στην (Π2) προκύπτει:

$$c_{A_0} = \frac{k_0 r_0^2}{6D_{AB}} + 0 + \Omega_2$$

$$\Rightarrow \Omega_2 = c_{A_0} - \frac{k_0 r_0^2}{6D_{AB}} \quad (\Pi 6)$$

Αντικαθιστώντας τις εξισώσεις (Π5) και (Π6) στην (Π2) βρίσκεται η εξίσωση που περιγράφει την ακτινική κατανομή της συγκέντρωσης του οξυγόνου μέσα στο μικροοργανισμό:

$$c_A = \frac{k_0 r^2}{6D_{AB}} - 0 + c_{A_0} - \frac{k_0 r_0^2}{6D_{AB}}$$

$$\Rightarrow c_A = c_{A_0} - \frac{k_0}{6D_{AB}} (r_0^2 - r^2)$$