Zadatak. Reakcija stehiometrije $\mathrm{A} + 3\,\mathrm{B} \longrightarrow 2\,\mathrm{C}$ je drugog reda s ima parcijalnim redovima 1 s obzirom na oba reaktanta, kojima su početne koncentracije jednake (a produkta na početku nema). Skicirajte ovisnosti koncentracija svih sudionika o vremenu. Ako je koeficijent brzine reakcije $k = 0{,}0500$ L/(mol s) te ako su početne koncentracije oba reaktanta 0,150 mol/L, kada će koncentracija produkta nadmašiti koncentracije oba reaktanta?

Rješenje. Reakcija reda 2, parcijalno 1 s obzirom na oba reaktanta, ima zakon brzine

$$v = k\,[\mathrm{A}]\,[\mathrm{B}],$$

tj. (koristeći da je u svakom trenutku $[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0 - x$ i $[\mathrm{B}] = [\mathrm{B}]_0 - 3x$)

$$\dot{x} = k\,([\mathrm{A}]_0 - x)\,([\mathrm{B}]_0 - 3x)$$

s početnim uvjetom $x(0) = 0$.

Tu diferencijalnu jednadžbu rješavamo separacijom varijabli, koristeći rastav na parcijalne razlomke. Dobije se

$$\frac{1}{3[\mathrm{A}]_0 - [\mathrm{B}]_0}\,\ln\frac{x - [\mathrm{A}]_0}{3x - [\mathrm{B}]_0} = k\,t + C.$$

Uvrštavanje početnog uvjeta daje partikularno rješenje u implicitnom obliku:

$$\frac{1}{3[\mathrm{A}]_0 - [\mathrm{B}]_0}\,\ln\frac{[\mathrm{B}]_0\,([\mathrm{A}]_0 - x)}{[\mathrm{A}]_0\,([\mathrm{B}]_0 - 3x)} = k\,t.$$

Iz toga dobivamo eksplicitni oblik partikularnog rješenja:

$$x(t) = \frac{[\mathrm{A}]_0 - [\mathrm{B}]_0 \exp((3[\mathrm{A}]_0 - [\mathrm{B}]_0)\,k\,t)}{1 - 3\exp((3[\mathrm{A}]_0 - [\mathrm{B}]_0)\,k\,t)}.$$

Stoga su vremenske ovisnosti koncentracija sudionika reakcije:

$$[\mathrm{A}](t) = [\mathrm{A}]_0 - \frac{[\mathrm{A}]_0 - [\mathrm{B}]_0 \exp((3[\mathrm{A}]_0 - [\mathrm{B}]_0)\,k\,t)}{1 - 3\exp((3[\mathrm{A}]_0 - [\mathrm{B}]_0)\,k\,t)},$$

$$[\mathrm{B}](t) = [\mathrm{B}]_0 - 3\,\frac{[\mathrm{A}]_0 - [\mathrm{B}]_0 \exp((3[\mathrm{A}]_0 - [\mathrm{B}]_0)\,k\,t)}{1 - 3\exp((3[\mathrm{A}]_0 - [\mathrm{B}]_0)\,k\,t)},$$

$$[\mathrm{C}](t) = [\mathrm{C}]_0 + 2\,\frac{[\mathrm{A}]_0 - [\mathrm{B}]_0 \exp((3[\mathrm{A}]_0 - [\mathrm{B}]_0)\,k\,t)}{1 - 3\exp((3[\mathrm{A}]_0 - [\mathrm{B}]_0)\,k\,t)}.$$

Ako su početne koncentracije od A i B jednake, a početna koncentracija od C je 0, to se pojednostavljuje na:

$$[\mathrm{A}](t) = \frac{2[\mathrm{A}]_0\,\exp(2[\mathrm{A}]_0\,k\,t)}{3\exp(2[\mathrm{A}]_0\,k\,t) - 1},$$

$$[\mathrm{B}](t) = \frac{2[\mathrm{A}]_0}{3\exp(2[\mathrm{A}]_0\,k\,t) - 1},$$

$$[\mathrm{C}](t) = 2[\mathrm{A}]_0\,\frac{1 - \exp(2[\mathrm{A}]_0\,k\,t)}{1 - 3\exp(2[\mathrm{A}]_0\,k\,t)}.$$

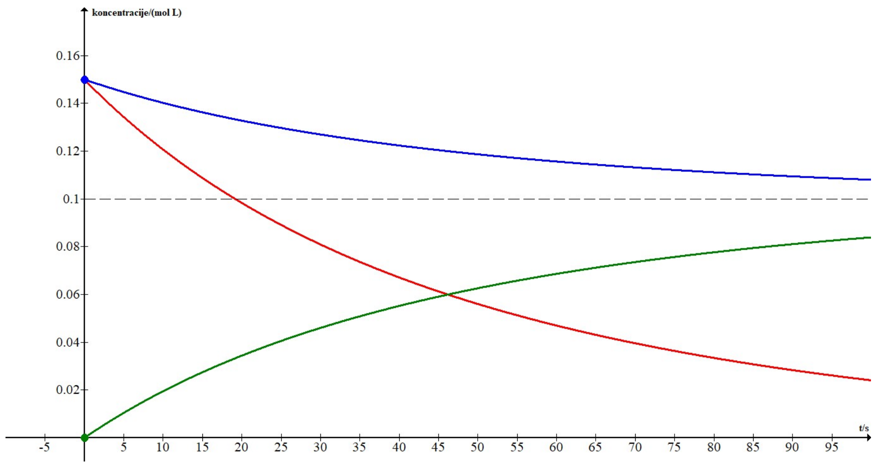
Dakle, ovisnost koncentracije od A o vremenu je oblika $f(t) = b\,a^t/(3a^t - 1)$ s pozitivnom konstantom b (dvostruka početna koncentracija od A) i $a > 1$ (jer je a jednak e na $b\,k$) s domenom $t \geq 0$. To je padajuća konveksna funkcija s horizontalnom asiptotom $b/3$ i početnom vrijednosti $b/2$. Ovisnost koncentracije od B o vremenu je oblika $g(t) = b/(3a^t - 1)$ s istim a i b i istom domenom. To je padajuća konveksna funkcija s horizontalnom asiptotom 0 i početnom vrijednosti $b/2$. Ovisnost koncentracije od C o vremenu je oblika $f(t) = b\,(1 - a^t)/(1 - 3a^t)$ s istim a i b i istom domenom. To je rastuća konkavna funkcija s horizontalnom asiptotom $b/3$ i početnom vrijednosti 0. Posebno, koncentracija od C nikad ne'ce preći $b/3$, a koncentracija od A nikad neće pasti ispod $b/3$, dakle koncentracija produkta nikad neće premašiti koncentracije oba reaktanta.

Za $k = 0{,}0500$ L/(mol s) i $[\mathrm{A}]_0 = 0{,}150$ mol/L imamo

$$\frac{[\mathrm{A}](t)}{\mathrm{mol/L}} = \frac{0{,}3\,\exp(0{,}015\,t/\mathrm{s})}{3\exp(0{,}015\,t/\mathrm{s}) - 1}, \quad \frac{[\mathrm{B}](t)}{\mathrm{mol/L}} = \frac{0{,}3}{3\exp(0{,}015\,t/\mathrm{s}) - 1},$$

$$\frac{[\mathrm{C}](t)}{\mathrm{mol/L}} = \frac{0{,}3 - 0{,}3\,\exp(0{,}015\,t/\mathrm{s})}{1 - 3\exp(0{,}015\,t/\mathrm{s})},$$

tj. uz gornje oznake je $a = e^{0{,}015} \approx 1{,}0151131$ i $b = 0{,}3$. Grafovi za taj slučaj su:



(plavo: koncentracija od A, crveno: koncentracija od B, zeleno: koncentracija od C)

Ako pitanje izmijenimo u ,,kad će koncentracija produkta premašiti koncentraciju od reaktanta B“, vidimo da se traži apscisa sjecišta zelenog i crvenog grafa, tj. rješenje jednadžbe

$$\frac{0{,}3}{3\exp(0{,}015\,t/\mathrm{s}) - 1} = \frac{0{,}3 - 0{,}3\,\exp(0{,}015\,t/\mathrm{s})}{1 - 3\exp(0{,}015\,t/\mathrm{s})},$$

a to je

$$t/\mathrm{s} = \frac{\ln 2}{0{,}015},$$

tj. nakon 46,2 s će koncentracija od C biti veća od koncentracije od B.

Zadatak. Cisterna sadrži $V_0 = 10000\,\mathrm{L}$ rasola masene koncentracije NaCl $\gamma_0 = \frac{1}{100}\,\mathrm{kg/L}$. U cisternu stane najviše 20000 L tekućine. U cisternu se brzinom $\dot{V}_{in} = 20\,\mathrm{L/min}$ poČne ulijevati rasol s $\gamma_{in}(\mathrm{NaCl}) = \frac{1}{50}\,\mathrm{kg/L}$, a iz cisterne se dobro izmiješan rasol izlijeva konstantnom brzinom $a\,\mathrm{L/min}$. Kako masa soli u cisterni ovisi o vremenu ako je a manje, jednako ili veće od $\dot{V}_{in}$? Za slučajeve u kojima to ima smisla odredite ravnotežnu masu soli. Ako smatramo da se ravnoteža postigla kad u dvije uzastopne minute razlika mase bude manja od $10^{-8}\,\mathrm{kg}$, kada se postiže?

Rješenje. U svakoj minuti u cisternu ulazi 20 L, a iz nje izlazi a L rasola, dakle je ovisnost volumena rasola u cisterni o vremenu dana s

$$\frac{V(t)}{\mathrm{L}} = 10000 + (20-a)\frac{t}{\mathrm{min}}.$$

Uvijek za ovakve probleme miješanja vrijedi $\dot{m} = \dot{m}_{in} - \dot{m}_{out}$. Uzevši u obzir da je $m = \gamma V$, ovdje imamo

$$\dot{m} = \gamma_{in}\,\dot{V}_{in} - \gamma_{out}\,\dot{V}_{out} = \frac{2}{5}\,\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{min}} - a\,\frac{m(t)}{10000 + (20-a)\frac{t}{\mathrm{min}}}\,\frac{\mathrm{L}}{\mathrm{min}},$$

tj. do na mjerne jedinice rješavamo nehomogenu linearnu diferencijalnu jednadžbu prvog reda

$$\dot{m} + \frac{a}{10000 + (20-a)t}\,m = \frac{2}{5}.$$

Riješimo ju standardnim postupkom i dobijemo, ako $a \neq 20$,

$$\frac{m(t)}{\mathrm{kg}} = 200 + \frac{(20-a)\,t/\mathrm{min}}{50} + C\,\left(10000 + (20-a)\,t/\mathrm{min}\right)^{a/(a-20)},$$

a ako je $a = 20$

$$\frac{m_{20}(t)}{\mathrm{kg}} = 200 + C\exp\left(-\frac{t}{500\,\mathrm{min}}\right).$$

Početni uvjet je $m(0) = m_0 = \gamma_0 V_0 = 100\,\mathrm{kg}$, pa u prvom slučaju dobijemo $C = -10^{-2(a+2)/(a-20)}$, a u drugom slučaju dobijemo $C = -100$. Dakle, ovisno o tom je li a različit ili jednak 20 konačna ovisnost mase NaCl u cisterni o vremenu dana je formulom

$$\frac{m(t)}{\mathrm{kg}} = 200 + \frac{20-a}{50}\,\frac{t}{\mathrm{min}} - 10^{\frac{-2a-40}{a-20}}\left(10000 + (20-a)\,\frac{t}{\mathrm{min}}\right)^{\frac{a}{a-20}},$$

odnosno

$$\frac{m_{20}(t)}{\mathrm{kg}} = 200 - 100\exp\left(-0.002t/\mathrm{min}\right).$$

U slučaju $a \neq 20$ ne postoji $\lim_{t\to\infty} m$ pa nema smisla govoriti o postizanju ravnotežne mase. Što se trajanja procesa tiče, proces će stati kad se cisterna napuni (slučaj $a < 20$, vrijeme za koje $V(t)$ postane 20000 L, a to je nakon $\frac{10000}{20-a}$ min) odnosno isprazni (slučaj $a > 20$, vrijeme za koje $V(t)$ postane 0 L, a to je nakon $\frac{10000}{a-20}$ min). Dakle, u svakom slučaju proces staje nakon $\frac{10000}{|20-a|}$ min.

U slučaju $a = 20$ vidimo da je ravnotežna masa $\lim_{t\to+\infty} m = 200\,\mathrm{kg}$. Za odgovor na posljednje pitanje treba naći t takav da je (do na mjerne jedinice) $|m(t+1) - m(t)| \leq 10^{-8}$. Budući da je graf funkcije m_{20}, što se lako vidi transformacijama grafova, rastući konkavan s horizontalnom asimptotom 1200, treba riješiti jednadžbu

$$m(t+1) - m(t) = 10^{-8},$$

što je lako i dobije se $t = -500 \ln \frac{10^{-10}}{1-e^{-0.002}} \approx 8405{,}121\,\text{min}$, tj. nakon 5 dana 20 sati 5 minuta i otprilike 7 sekundi.