

## Øving 10

a) I et intervall  $[a, b]$  finnes en mengde  $\int_a^b \varphi c^* dx^*$  oppløst A, og endringen per tidsenhet av dette, pluss det som strømmer ut ved  $b$ , minus det som strømmer inn ved  $a$ , er gitt ved hvor mye som adsorberes:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_a^b \varphi c^* dx^* + \varphi u(c^*(b, t^*) - c^*(a, t^*)) = - \int_a^b (k_a(N - n^*)c^* + k_d n^*) dx^*$$

Tilsvarende gjelder for adsorbent materiale, med tillegg av et ledd for reaksjonen  $A \rightarrow B$ :

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_a^b (1 - \varphi)n^* dx^* - (1 - \varphi)v(n^*(b, t^*) - n^*(a, t^*)) = \int_a^b (k_a(N - n^*)c^* + k_d n^* - k_r n^*) dx^*$$

Disse ligningene kan overføres til differensiell form på vanlig vis, ved å erstatte  $c^*(b, t^*) - c^*(a, t^*)$  med  $\int_a^b c^*(x^*, t^*)_{x^*} dx^*$  (ditto for  $n^*$ ), og vi får dermed de ønskede ligningene. Integralformuleringen vi her har funnet må anvendes dersom det forekommer diskontinuiteter i  $c^*$  eller  $n^*$ .

b) Fysisk virker det rimelig at man kan spesifisere vilkårlige initialverdier for  $c^*$  og  $n^*$ . Dessuten vil  $c^*$  være gitt der fluidet injiseres, altså i  $x^* = 0$ , og  $n^*$  være gitt der det faste stoffet helles på (i  $x^* = l^*$ ).

c) Ettersom enheten for  $k_a(N - n^*)c^*$ ,  $k_d n^*$  og  $k_r n^*$  må være  $\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$ , får vi følgende tabell for enheten til parametrene i problemet:

$\varphi$	$u$	$v$	$k_a$	$k_d$	$k_r$	$N$
1	$\text{m s}^{-1}$	$\text{m s}^{-1}$	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$\text{s}^{-1}$	$\text{s}^{-1}$	$\text{mol m}^{-3}$

De gitte parametrene inneholder grunnenhetene mol, m og s. Siden  $[k_r^{-1}] = \text{s}$ ,  $[u/k_r] = \text{m}$  og  $[N(u/k_r)^3] = \text{mol}$ , skal det finnes  $7 - 3 = 4$  uavhengige dimensjonsløse kombinasjoner.

d) Siden  $n^*$  alltid er mindre enn  $N$ , men må ventes å komme nær  $N$  om vi tilfører tilstrekkelig store mengder A, virker  $N$  som en rimelig skala for  $n^*$ . For å finne en tilsvarende rimelig skala for  $c^*$ , merker vi oss at likevekt mellom adsorpsjon og desorpsjon skjer når  $k_a(N - n^*)c^* - k_d n^* = 0$ , eller

$$n^*/N = \frac{k_a c^*/k_d}{1 + k_a c^*/k_d}$$

Om vi derfor velger  $k_d/k_a$  som skala for  $c^*$ , og innfører dimensjonsløse konsentrasjoner  $c$ ,  $n$  ved

$$n^* = Nn \text{ og } c^* = \frac{k_d}{k_a} c$$

så vil altså, ved likevekt,  $n = c/(1 + c)$ , slik at  $n \approx c \ll 1$  for små konsentrasjoner, mens  $n \approx 1$  når  $c \gg 1$ . I mangel av noen egentlig øvre grense for  $c^*$  virker derfor den valgte skalering i det minste hensiktsmessig: Den viser at  $c \ll 1$  tilsvarer "liten konsentrasjon", mens  $c \gg 1$  tilsvarer en "stor konsentrasjon".

e) En tidsskala for omdanning av A til B kan vi finne ved å ignorere såvel transport som adsorpsjon og desorpsjon, dvs. ignorere leddene med  $n_{x^*}^*$ ,  $k_a$  og  $k_d$  i (2): Vi står igjen med  $(1 - \varphi)n_t^* = -k_r n^*$ , så denne reaksjonen har tidskonstant  $(1 - \varphi)/k_r$ , slik at skaleringen  $t^* = ((1 - \varphi)/k_r)t$  virker god dersom reaksjonen  $A \rightarrow B$  spiller en viktig rolle. Under de gitte betingelser er  $u$  den største hastighet i systemet, og derfor en god skala for hastighet. Multipliser skalaen for tid med  $u$  for å få en brukbar lengdeskala.

f) Divider (3) og (4) med  $\lambda$  og la  $\lambda \rightarrow \infty$ . Da ser vi at grensen blir den samme i begge tilfeller, nemlig  $(1 - n)c - n = 0$ , eller

$$n = \frac{c}{1 + c}$$

Summen av de to ligningene gir  $(c + \alpha n)_t + (c - \sigma n)_x + \alpha n = 0$ , og om vi setter inn for  $n$  uttrykt ved  $c$  fra ligningen ovenfor og bruker kjerneregelen på de deriverte får vi umiddelbart (5).

g) I det stasjonære tilfellet står vi igjen med

$$\left(1 - \frac{\sigma}{(1+c)^2}\right) \frac{dc}{dx} + \frac{\alpha c}{1+c} = 0$$

som er en separabel ligning. Vi får

$$\frac{(1+c)^2 - \sigma}{c(1+c)} dc = -\alpha dx$$

som integreres til

$$c + \ln c - \sigma \ln \frac{c}{1+c} = -\alpha x + \text{konstant}$$

Vi kan ikke finne noe analytisk uttrykk for den omvendte funksjonen. Men den deriverte av venstresiden med hensyn på  $c$  er jo nettopp  $((1+c)^2 - \sigma)/(c(1+c)) > 0$  om  $\sigma < 1$ , så venstresiden er en en-til-en funksjon av  $c$ , og den omvendte funksjonen eksisterer derfor. Vi kan uten videre se at  $x \rightarrow \pm\infty$  når  $c \rightarrow 0$  og  $c \rightarrow \infty$ , slik at den omvendte funksjonen er definert for alle  $x$ . Om  $\sigma > 1$  får venstresiden et ekstremt punkt for  $c = \sqrt{\sigma} - 1$ , og den omvendte funksjonen finnes ikke.

h) Det er et singulært perturbasjonsproblem. For det første har problemet en helt annen karakter når  $\lambda = \infty$  (det er den algebraiske ligningen  $n = c/(1+c)$  sammen med differensialligningen (5)) enn når  $\lambda < \infty$  (to differensialligninger, (4) og (5)). En annen indikasjon er at det ikke går å tilpasse randbetingelsene: Ved å justere den ene tilgjengelige konstanten i løsningen fra g) kan vi nemlig tilpasse løsningen til en randbetingelse, for eksempel oppgitt  $c$  ved  $x = 0$ , og løsningen er da entydig gitt. Vi har dermed ingen mulighet til å tilpasse løsningen til den andre randbetingelsen (oppgitt  $n$  ved  $x = L$ ), siden  $n = c/(1+c)$  er gitt ut fra  $c$ . Vi har riktignok ikke vist matematisk at vi skal kunne tilpasse begge randbetingelser når  $\lambda < \infty$ , men det virker rimelig ut fra betraktningene i c). Så de randbetingelsene som passer for problemet når  $\lambda < \infty$  passer ikke når  $\lambda = \infty$ , noe som er typisk for singulære problemer. En mulig forklaring er at mens det faste stoffet, i det det helles i på toppen, riktignok har en gitt konsentrasjon av  $A$ , men denne konsentrasjonen endres øyeblikkelig når stoffet kommer i kontakt med fluidet. (Se for øvrig i).

i) At reaksjonen  $A \rightarrow B$  spiller liten rolle betyr at leddet  $\alpha n$  er lite i forhold til de andre leddene i (4). Vi venter at adsorpsjon og desorpsjon dominerer, slik at høyresiden i (3) ikke er neglisjerbar i forhold til  $c_t$  og  $c_x$ . I så fall må enten  $c_t$  eller  $c_x$  (eller begge) være av samme størrelsesorden som høyresiden i (3), hvilket vil si at  $c$  endrer seg vesentlig over en tids- og/eller lengdeskala av størrelsesorden  $\lambda^{-1}$ . Etter at en stasjonær tilstand er oppnådd er selvsagt  $c_t$  og  $n_t$  neglisjerbare, så tidsskalaen er uvesentlig, men i startfasen kan vi regne med at både  $c_t$  og  $c_x$  er like store som  $\lambda$ . Et tilsvarende argument kan føres for (4), og vi kan tenke oss å forsøke å bruke  $\lambda^{-1}$  som skala for både  $t$  og  $x$ , det vil innføre reskalerte variable  $\tau$  og  $\xi$  ved

$$\tau = \lambda t, \quad \xi = \lambda x$$

De reskalerte ligningene blir

$$\begin{aligned} c_\tau + c_\xi &= -[(1-n)c - n] \\ \alpha n_\tau - \sigma n_\xi &= [(1-n)c - n] - \alpha \lambda^{-1} n \end{aligned}$$

I grensen når  $\lambda \rightarrow \infty$  blir det bare å stryke det siste leddet i annen ligning.