Problema. In un reattore batch da laboratorio, di volume V, si introducono n_{A0} moli di composto A e n_{B0} moli di composto B, e si fa avvenire la reazione irreversibile, NON elementare, in fase gas:

$$A + 2B \rightarrow 4C$$

La reazione viene condotta a volume costante, e a temperatura costante T, mentre si registra la storia di pressione, $P(t)$.

1. Calcolare l'evoluzione della concentrazione del componente A, $C_A(t)$;
2. Stimare la velocità di scomparsa del componente A, $-r_A = -\frac{dC_A}{dt}$;
3. Nell'ipotesi che la relazione cinetica sia del tipo: $-r_A = kC_A^a C_B^b$, stimare le costanti cinetiche (o loro opportune combinazioni);
4. Proporre poi il modello che consente di descrivere l'evoluzione della storia di pressione.

Dati. $T = 400$ K, $n_{A0} = 1$ mole, $n_{B0} = 2$ moli, storia di pressione:

t, s	0	60	120	180	240	300	360	420	480	540
P, kPa	100.0	108.0	115.0	120.2	124.5	128.0	130.1	131.8	132.8	133.2

$i := 0 .. 9$ $\quad R := 8.314 \cdot \frac{J}{mol \cdot K}$ $\quad kPa := 10^3 \cdot Pa$ $\quad n_{A0} := 1$ $\quad n_{B0} := 2$ $\quad T := 400 \cdot K$ $\quad n_0 := n_{A0} + n_{B0}$

$t_{exp_i} := i \cdot 60 \cdot s$

$t_{exp_i} =$

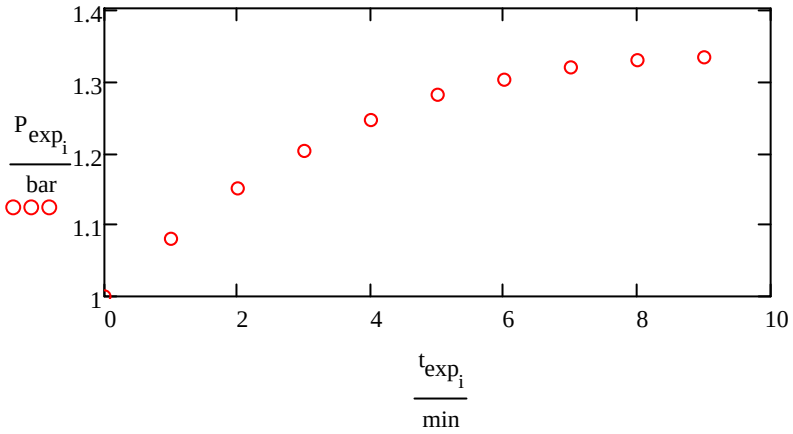
0 s
60
120
180
240
300
360
420
480
540

$P_{exp_i} :=$

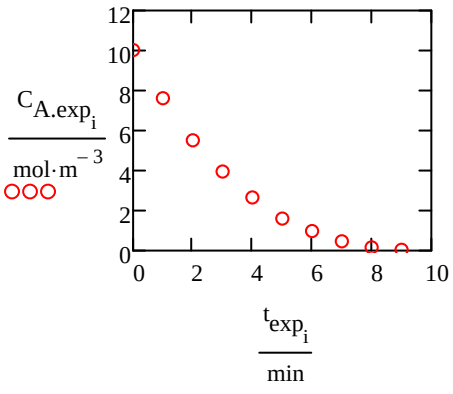
100.0
108.0
115.0
120.2
124.5
128.0
130.1
131.8
132.8
133.2

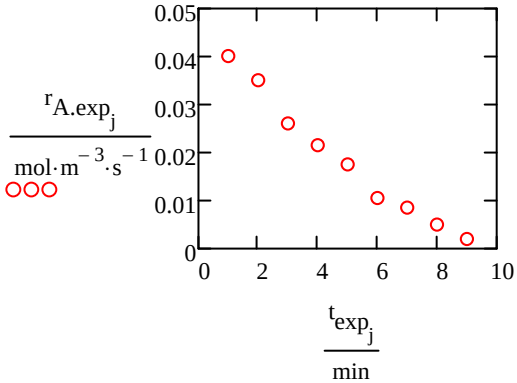
$P_{exp} := P_{exp} \cdot kPa$

$y_{A0} := \frac{n_{A0}}{n_0} = 0.333$



$C_{A.exp_i} := \frac{P_{exp_0} \cdot (y_{A0} + 1) - P_{exp_i}}{R \cdot T}$ $\quad j := 1 .. 9$ $\quad r_{A.exp_j} := -\frac{C_{A.exp_j} - C_{A.exp_{j-1}}}{t_{exp_j} - t_{exp_{j-1}}}$

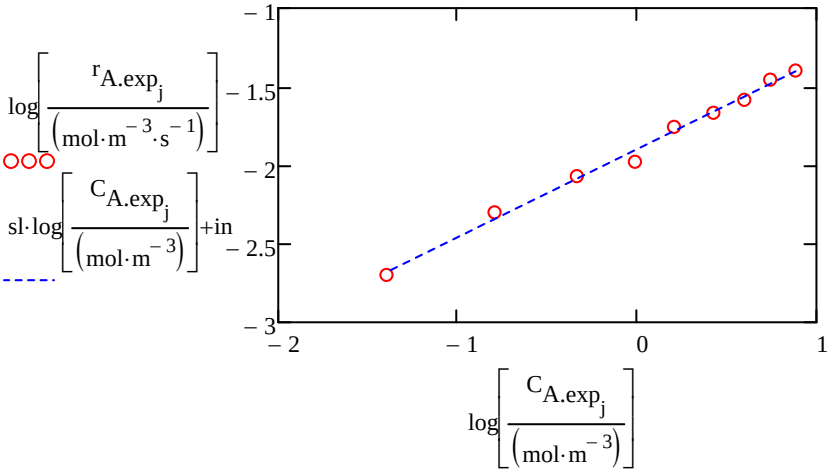




$$X_{j-1} := \log\left(\frac{C_{A.exp_j}}{mol\cdot m^{-3}}\right) \qquad Y_{j-1} := \log\left(\frac{r_{A.exp_j}}{mol\cdot m^{-3}\cdot s^{-1}}\right)$$

$sl := slope(X, Y) = 0.561$ $in := intercept(X, Y) = -1.897$

$corr(X, Y)^2 = 0.993$ $10^{in} = 0.013$



$$X = \begin{pmatrix} 0.882 \\ 0.741 \\ 0.597 \\ 0.424 \\ 0.205 \\ -0.012 \\ -0.336 \\ -0.795 \\ -1.397 \end{pmatrix} \qquad Y = \begin{pmatrix} -1.397 \\ -1.455 \\ -1.584 \\ -1.667 \\ -1.756 \\ -1.978 \\ -2.07 \\ -2.3 \\ -2.698 \end{pmatrix}$$

$n° = a + b = sl$

$k° = 2^b \cdot k = 10^{in}$

$k° := 10^{in} = 0.013$

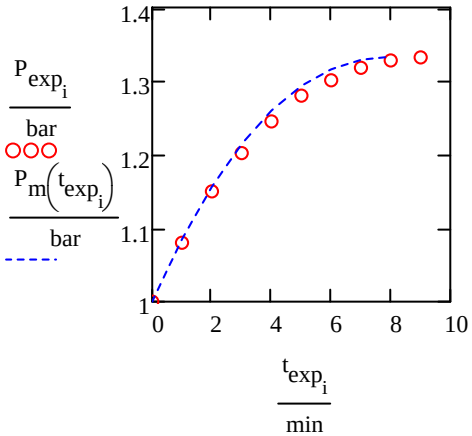
$n° := sl = 0.561$ $m° := 1 - n° = 0.439$

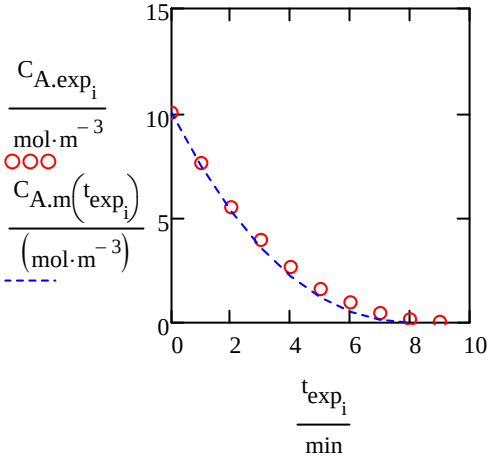
Modello cinetico completo

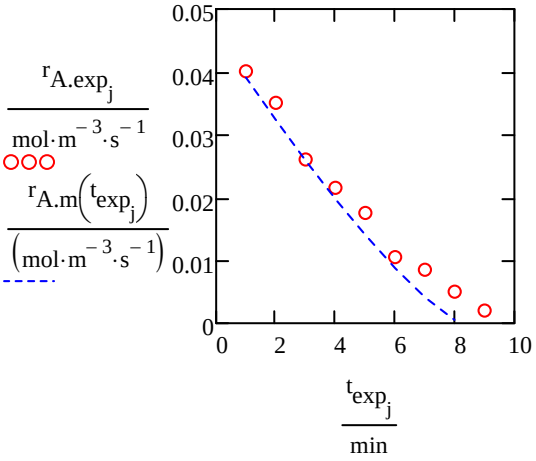
$$P_m(t) := P_{exp_0}\cdot\left(1 + y_{A0}\right) - Pa\cdot\exp\left[\ln\left[\left[\left(\frac{P_{exp_0}}{Pa}\cdot y_{A0}\right)^{m°} - m°\cdot k°\cdot\left(\frac{R\cdot T}{\frac{J}{mol}}\right)^{m°}\cdot\frac{t}{s}\right]^{\frac{1}{m°}}\right]\right]$$

$$C_{A.m}(t) := \frac{1}{R\cdot T}\cdot P_{exp_0}\cdot\left[y_{A0} - \left(\frac{P_m(t)}{P_{exp_0}} - 1\right)\right]$$

$$r_{A.m}(t) := k°\cdot\left(\frac{\frac{J}{mol}}{R\cdot T}\right)^{n°}\cdot\left[\frac{P_{exp_0}\cdot\left(1 + y_{A0}\right) - P_m(t)}{Pa}\right]^{n°}\cdot\frac{mol}{m^3\cdot s}$$







$C_{A.exp_i}$ =

10.023254	$\cdot \frac{mol}{m^3}$
7.617673	
5.512790	
3.949162	
2.656162	
1.603721	
0.972256	
0.461070	
0.160372	
0.040093	

$r_{A.exp_i}$ =

0.0000000	$\cdot \frac{mol}{m^3 \cdot s}$
0.0400930	
0.0350814	
0.0260605	
0.0215500	
0.0175407	
0.0105244	
0.0085198	
0.0050116	
0.0020047	

Metodo completo (ottimizzazione non lineare)

$$SSE(k,a,b) := \sum_{j=1}^{9} \left[\frac{r_{A.exp_j}}{mol \cdot m^{-3} s^{-1}} - k \cdot \left[\frac{C_{A.exp_j}}{(mol \cdot m^{-3})} \right]^a \cdot \left(\frac{2}{1} \cdot \frac{C_{A.exp_j}}{mol \cdot m^{-3}} \right)^b \right]^2$$

Stima iniziale dei parametri (valori inventati)

$b := 0.3$

In realtà, avendo già operato l'ottimizzazione lineare dobbiamo ipotizzare solo b, e si ha che

$a := n° - b = 0.261$ $\quad k := k° \cdot 2^{-b} = 0.01$

$SSE(k,a,b) = 1.168 \times 10^{-5}$

Given $\quad SSE(k,a,b) = 0$ $\quad \begin{pmatrix} k \\ a \\ b \end{pmatrix} := Minerr(k,a,b) = \begin{pmatrix} 0.01 \\ 0.276 \\ 0.307 \end{pmatrix}$

Questa procedura consente al software di minimizzare la somma degli errori quadratici (SSE)

$SSE(k,a,b) = 1.029 \times 10^{-5}$ $\quad a + b = 0.583$ $\quad n° = 0.561$

$2^b \cdot k = 0.012$ $\quad k° = 0.013$