eman ta zabal zazu

Universidad del País Vasco
Euskal Herriko Unibertsitatea

Ingeniaritza Kimikoaren Oinarriak

Miriam Arabiourrutia Gallastegi

EUSKARA ETA ELEANIZTASUNEKO ERREKTOREORDETZAREN SARE ARGITALPENA

ISBN: 978-84-9860-830-4

Liburu honek UPV/EHUko Euskara eta Eleaniztasuneko Errektoreordetzaren dirulaguntza jaso du

AURKIBIDEA

1. INGENIARITZA KIMIKOKO KONTZEPTU OROKORRAK 1
   1.1. Bloke- eta fluxu-diagramak 1
   1.2. Operazioen sailkapena 2
   1.3. Egoera egonkorra eta ezegonkorra 2
   1.4. Prozesu eta operazio ez-jarraituak, jarraituak eta erdijarraituak 3

2. OINARRI MATEMATIKOAK ETA UNITATEEN SISTEMAK 5
   2.1. Unitateak eta dimentsioak 5
   2.2. Homogeneotasun dimentsionala 11
   2.3. Ingeniaritza kimikoko ohiko propietate fisiko-kimikoak 12
   2.4. Datuen aurkezpena eta analista: grafiko motak eta erroreak 14

3. MATERIA-BALANTZEAK 23
   3.1. Materiaren kontserbazio-legea 23
   3.2. Egoera egonkorra eta egoera ezegonkorra 24
   3.3. Ebazpen estrategiak: kalkulu-oinarria eta kontrol-bolumena 25
   3.4. Materia-balantze globalak eta partzialak 28
   3.5. Birzirkulazioa, by-passa eta purga duten prozesuak 29

4. ENERGIA-BALANTZEAK 31
   4.1. Energiaren kontserbazio-legea 31
   4.2. Energia motak: energiaren ekuazio orokorra 31
   4.3. Balantze entalpikoak 34

5. OPERAZIO UNITARIOEN OINARRIAK INGENIARITZA KIMIKOAN 42
   5.1. Garraio molekularraren eta garraio turbulentuaren mekanismoak 43
   5.2. Ekuazio zinetikoak garraio molekularrean: Newton-en, Fourier-en eta Fick-en legeak 43
   5.3. Ingeniaritza kimikoko oinarrizko operazioen oinarriak 48

6. BANAKETA-OPERAZIOEN OINARRIAK 56
   6.1. Likidoa-lurruna orekak: destilazio diferentziala eta bat-batekoa 56
   6.2. Likidoa-likidoa oreka (L-L) 63

7. ERREAKTORE KIMIKOEN DISEINURAKO SARRERA 68
   7.1. Erreaktore ez-jarraitu homogeneoa 73
   7.2. Nahaste perfektuzko erreaktoreak eta erreaktore tubular jarraituak 76

1. GAIA: INGENIARITZA KIMIKOKO KONTZEPTU OROKORRAK

Sarrera

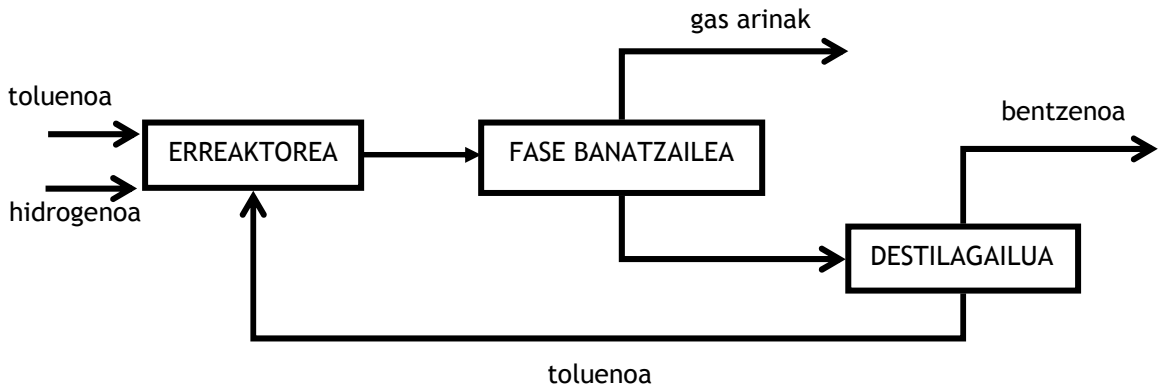
Hona hemen ingeniaritza kimikoa definitzeko era bat: eskala industrialean erreakzio kimiko bat edo ondorengo banaketa-operazio bat gertatu ahal izateko beharrezkoak diren pauso guztien (ideia bururatzea, kalkuluak egitea, proiektatzea, eraikina egitea eta instalazioak funtzionaraztea) batura da. Prozesu kimiko bat dago ingeniaritza kimikoaren oinarrian, hau da, lehengaietatik abiatuta lehengaiak berak produktu bihurtzeko operazio multzo bat.

Oro har, prozesu kimiko batek erreakzio kimikoak eta banaketa- edo tratamendu-operazio fisikoak hartzen ditu barnean. Azken horiek izan daitezke lehengaiak egokitzeko aurretiko etapa bat edo erreakzio kimikoaren ondorengo etapa bat, produktu nagusia azpiproduktu eta hondakinetatik banatzeko.

1.1. Bloke- eta fluxu-diagramak

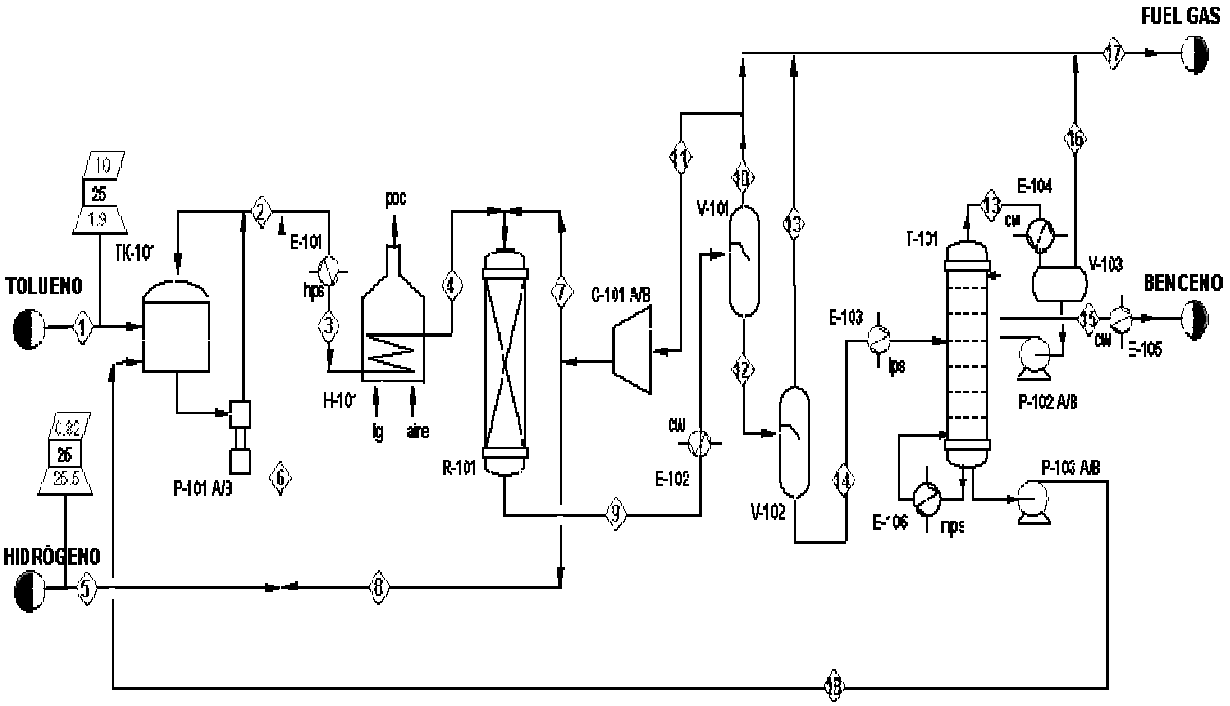
Prozesu kimiko bat osatzen duten etapa guztiak adierazteko, zenbait diagrama mota erabiltzen dira. Diagrama mota bati bloke-diagrama deritzo. Sinpleena da, eta banatzea eta erreakzio kimikoaren etapak blokeen bidez adierazten dira.

Adibidez, 1.1. irudian azaltzen da toluenoaren hidrodealkilazio bidezko bentzeno-ekoizpenaren bloke-diagrama. Prozesu horretan, erreakzio hau gertatzen da: $C_6H_5CH_3 + H_2 \longrightarrow C_6H_6 + CH_4$.



1.1. irudia. Toluenoaren hidrodealkilazioz bentzenoa ekoizteko prozesuaren bloke-diagrama

Industrian, ingeniari kimikoek diagrama osatuagoak erabiltzen dituzte (informazio gehiago dutenak), prozesuaren fluxu-diagramak deritzenak (1.2. irudia). Diagrama horietan, zehaztasun handiagoarekin adierazten dira korronte guztiak eta erabilitako ekipoak, eta baita zerbitzu laguntzaileetarako korronteak ere (laberako gas naturala, hozteko ura, etab.).



1.2. irudia. Bentzenoaren ekoizpenaren fluxu-diagrama

1.2. Operazioen sailkapena

Prozesu kimikoak etapa edo banakako operazio serietan banatu daitezke. Operazio horiek fisikoak edo kimikoak izan daitezke. Trataturiko korrontearen ezaugarri fisikoren bat aldatzea dakarte operazio fisikoek, eta korrontearen transformazio kimikoa, berriz, kimikoek.

Oinarrizko operazio fisikoen artean daude filtrazioa, sedimentazioa, fluidizazioa, destilazioa, erauzketa, lixibiazioa, absortzioa, adsortzioa, lehorketa, kristalizazioa, lurruntzea, etab. Operazio horiek hainbat konposatuz osaturik eta fase bakarrean dagoen nahaste batean gauzatzen dira, eta helburua da konposizio ezberdineko bi korronte edo gehiago banatzea. Horretarako, beharrezkoa da elikadurarekin nahasezina den bigarren fase baten presentzia, banatu nahi diren konposatuen hartzaile gisa joka dezan. Kasu batzuetan, bigarren fase hori hasierako fasetik eratzen da, lurrunketaz edo kondentsazioz, presioaren eta tenperaturaren ezaugarriak aldatzean: adibidez, destilazioan, lurrunketan…. Beste kasu batzuetan, jatorriko nahastetik eratorri gabe gehitzen da bigarren fasea, hau da, disolbatzaile egokia gehituz: erauzketan edo absortzioan, esate baterako.

Erreakzio kimikoak askotarikoak izan daitezke: homogeneoak (fase likidoan edo gaseosoan) eta heterogeneoak (solidoa-gasa, solidoa-likidoa, likidoa-gasa, solidoa-gasa-likidoa, solidoa-likidoa-likidoa), solidoa erreaktiboa edo katalizatzailea izanik. Erreakzio mota horietako bakoitzak oinarrizko operazio kimikoa osatzen du, eta zenbait erreaktore motatan gauzatu daitezke.

1.3. Egoera egonkorra eta ezegonkorra

Prozesu kimikoak osatzen dituzten operazio fisiko edo kimikoak egoera egonkorrean edo ezegonkorrean egon daitezke.

Egoera egonkorrean, operazioaren bereizgarri diren propietate intentsiboak (masaren menpekoak ez direnak) —adibidez, konposizioak edo kontzentrazioak, presioa eta tenperatura— ez daude

denboraren menpe, eta beren balioak konstante mantentzen dituzte prozesuan zehar. Egoera hori operazio jarraituen bereizgarri da industrian.

Egoera ezegonkorrean, operazioaren aldagaiak denboraren menpe daude, eta beren balioak aldatu egiten dira prozesuan zehar. Operazio ez-jarraituen bereizgarri da.

1.4. Prozesu eta operazio ez-jarraituak, jarraituak eta erdi jarraituak

Operazioak gauzatzen diren ekipoetan elikadura-korronteak nola sartzen diren eta produktu-korronteak nola irteten diren, oinarrizko hiru operazio mota bereiz daitezke denboran zehar: jarraituak, ez-jarraituak eta erdi jarraituak.

Operazio jarraituetan, sarrerako korrontea ekipora elikatzen da etengabe, eta, era berean, produktuak modu berean ateratzen dira. Arrazoi horregatik, tratatu nahi den elikaduraren edo lortu nahi den produktuaren emariak (m^3/h) eta operazioa gauzatzen den abiadurak (h^{-1}) (berarengan eragiten duten baldintzen menpekoa P,T… izango dena) zehaztuko dute zer tamainatako ekipoa behar den operazio jakin baterako —adibidez, ekipoaren bolumena (m^3)—.

Operazio jarraituen funtzionamenduko erregimen normala (geldialdi-etapan eta martxan jartzeko etapan izan ezik) erregimen egonkorra da, eta horrek esan nahi du denborak ez duela eraginik prozesuaren bereizgarri diren aldagai intentsiboen (presioa, tenperatura…) balioetan. Hala, operazio jarraituetan, sistemaren portaera edozein denbora-unetan bera izatea espero da, 3.1. irudian erakusten den moduan.

Erregimena egonkorra izateak (denborak ez du eraginik) ez du esan nahi aldagaiak konstanteak direnik, beraien balioak posizioarekin aldatzen baitira, baizik eta ez direla aldatzen puntu bakoitzean operazioak irauten duen funtzionamendu-epean. Dena den, industrian, aldagaien balioen aldaketak gertatzen dira (fluktuazioak), ekidin ezin direnak, eta aldagaien batez besteko balioekin egiten dira operazioak; kasu horietan, batez besteko erregimen egonkorrari buruz hitz egin beharko litzateke.

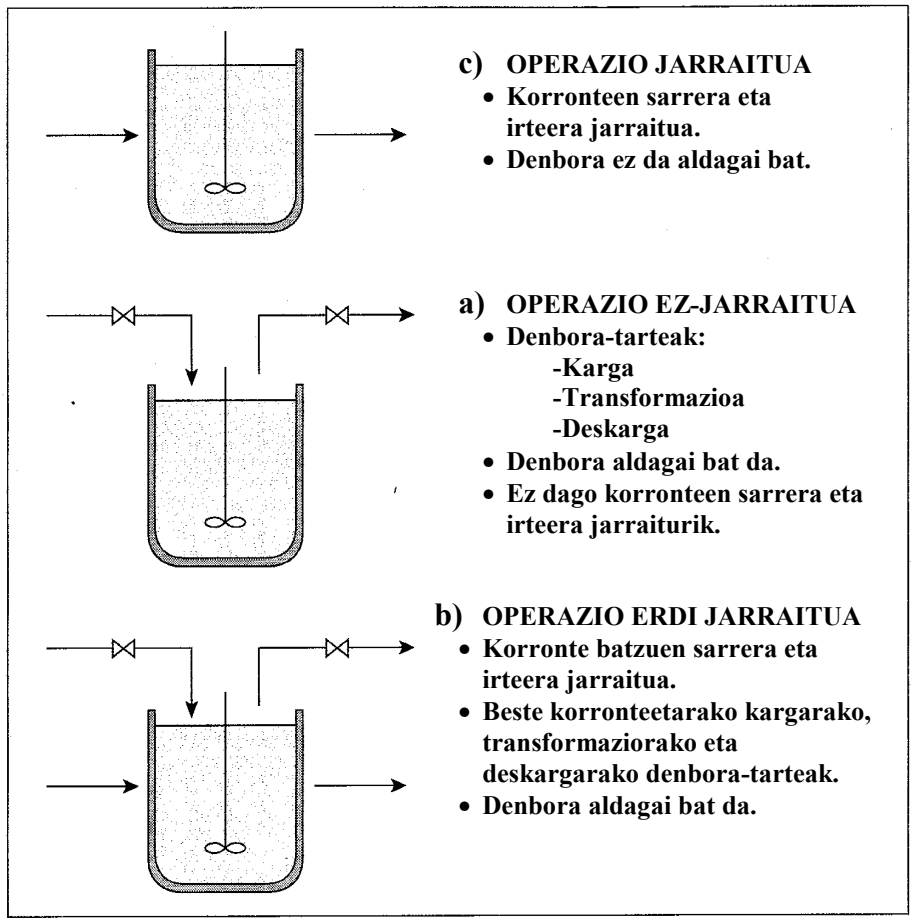
Operazio ez jarraituetan, aldizkako operazio edo kargako operazio izenez ere ezagutuak, tratatu behar den elikadura totala (karga) sartzen da ekipoan, prozesatu egiten da, eta, azkenik, produktuak atera egiten dira (deskarga). Horrela operatzen dute erreaktore ez-jarraituek (karga-erreakzioa-deskarga), baina badaude beste ekipo batzuk hala funtzionatzen ez dutenak. Adibidez, destilazio diferentzialean, elikadura karga bakar batean sartzen da lurrungailuan, baina destilatua era jarraituan ateratzen da operazio osoan zehar.

Operazio ez-jarraituetan, denborak badu eragina, eta era oso erabakigarri batean, gainera. Hain zuzen ere, produkturako nahi diren ezaugarriak lortu ahal izateko beharrezkoa den operazio-denbora da ekipoaren tamaina finkatzen duen aldagaia. Beraz, operazio ez-jarraituen funtzionamendu-erregimena erregimen ezegonkorra da; operazio horietan, aldagaiek beren balioak aldatzen dituzte, hasierako balio batetik bukaerako balio batera iristeraino.

Operazio jarraituen produktibitatea ez-jarraituena baino altuagoa izatean, prozesu kimikoen operazio gehienak ekonomikoki errentagarriagoak gertatzen dira ekipoak era jarraituan operatzen badu, hau da, geldialdi eta martxan jartze kopuru minimoarekin.

Zenbait operaziotan, korronteetako bat ekipora era jarraituan sartu eta irteten da, eta beste korronte bat edo beste batzuk era ez jarraituan kargatu eta deskargatzen dira. Operazio horiek, aurreko bien

tarteko ezaugarriak dituztenak, operazio erdi jarraituak dute izena, eta, batzuetan, hainbat unitate konbinatuz erabiltzen badira, operazio jarraitu batekin lortuko litzatekeen emaitza globala lor daiteke. Dena den, operazio jarraituak ez bezala, operazio erdi jarraituak erregimen ezegonkorrean gertatzen dira, aldagaien balioak denboran zehar aldatzen baitira.



1.3. irudia. Operazio moten eskema: a) jarraitua, b) ez-jarraitua eta c) erdi jarraitua.

2. GAIA: OINARRI MATEMATIKOAK ETA UNITATEEN SISTEMAK

Prozesu kimikoetan gauzatzen diren operazio guztietan, materiaren transferentzia, beroaren transferentzia, erreakzio kimikoak… gertatzen dira. Prozesu horiek adierazteko, ekuazioak erabiltzen dira, non propietate fisikoak edo magnitudeak azaltzen diren. Magnitudeen oinarrian, dimentsioak daude, eta, magnitudeak adierazteko, unitateak erabiltzen dira.

2.1. Unitateak eta dimentsioak

Dimentsioek neurketen oinarrizko kontzeptuak osatzen dituzte; adibidez, luzera, denbora, masa eta tenperatura. Dimentsioek oinarrizko magnitudeak osatzen dituzte.

Luzera [L]
Denbora [t]
Masa [M]
Tenperatura [T]

Oinarrizko magnitudeetatik gainerako magnitudeak ondorioztatzen dira; adibidez, bolumena [L^3], dentsitatea [M/L^3]...

Magnitudeak unitateen bidez kuantifikatzen dira. Unitate bat da sistema baten magnitude bakoitzaren kopurua arbitrarioki finkatzean lortzen den balioa. Kopuru hori erreferentzia moduan erabiliko da, konparazioz izaera bera duen edozein aldagai neurtzeko. Unitateen adibideak dira metro kubikoa, Newtona eta Joulea.

Mekanikan, oinarrizko hiru magnitude nahikoak dira sistema bat osatzeko. *Sistema absolutu* edo *zientifiko*etan, luzera [L], masa [M] eta denbora [t] aukeratu dira. Sistema horiek (MLt) edo dinamiko izenez ere ezagutzen dira, eta, adibidez, indarra magnitude deribatua da, $[F]=[M][L][t]^{-2}$ baita. 2.1 taulan bildu dira oinarrizko sistema absolutuen oinarrizko magnitudeak eta deribatuak, dagozkien unitateekin batera.

2.1 taula. Sistema absolutuen magnitudeak eta unitateak

	UNITATEAK		
Oinarrizko magnitudeak	**Zegesimala (CGS)**	**Giorgi (MKS)**	**Ingelesa (FPS)**
Luzera (L)	Zentimetro (cm)	Metro (m)	Oina (ft)
Masa (m)	Gramo (g)	Kilogramo (kg)	Libera (lb)
Denbora (t)	Segundo (s)	Segundo (s)	Segundu (s)
Tenperatura (T)	Celsius gradu (ºC)	Celsius gradu (ºC)	Fahrenheit gradu (ºF)
Beroa (Q)	Kaloria (cal)	Kilokaloria (Kcal)	British Thermal Unit (Btu)
Magnitude deribatuak			
Indarra $[F]=M.L.t^{-2}$	Dina ($g.cm.s^{-2}$)	Newton ($kg.m.s^{-2}$)	Poundal ($lb.ft.s^{-2}$)
Dentsitatea $[\rho]=M.L^{-3}$	$g.cm^{-3}$	$kg.m^{-3}$	$lb.ft^{-3}$
Lana $[W]=M.L^2.t^{-2}$	Ergio ($g.cm^2.s^{-2}$)	Joule ($kg.m^2.s^2$)	Poundal.oina ($lb.ft^2.s^{-2}$)
Presioa $[P]=M.L^{-1}.t^{-2}$	$Dina.cm^{-2}$	$Newton.m^{-2}$	$Poundal.ft^{-2}$
Biskositatea $[\mu]=M.L^{-1}.t^{-1}$	Poise ($g.cm^{-1}.s^{-1}$)	$kg.m^{-1}.s^{-1}$	$lb.ft^{-1}.s^{-1}$

Sistema zientifiko edo dinamikoen aurrean, *sistema tekniko* edo *estatiko*ek oinarrizko magnitude moduan indarra erabiltzen dute masaren ordez, eta masa magnitude deribatutzat hartzen da. Oinarrizko magnitudeak beraz, luzera [L], indarra [F] eta denbora [t] dira. 2.2. taulan, sistema teknikoen oinarrizko magnitudeak eta magnitude deribatu batzuk aurkezten dira.

2.2 taula. Sistema teknikoen magnitudeak eta unitateak

UNITATEAK		
Oinarrizko magnitudeak	**Metrikoa**	**Ingelesa**
Luzera (L)	Metro (m)	Oina (ft)
Indarra (F)	Kilogramo-indar (kg_f)	Libera-indar (lb_f)
Denbora (t)	Segundo (s)	Segundo (s)
Tenperatura (T)	Celsius gradu (ºC)	Fahrenheit gradu (ºF)
Beroa (Q)	Kilokaloria (cal)	British Thermal Unit (Btu)
Magnitude deribatuak		
Masa $[M]=F.L^{-1}.t^2$	Masaren unitate teknikoa, m.u.t ($kg_f.m^{-1}.s^2$)	Slug ($lb_f.ft^{-1}.s^2$)
Dentsitatea $[\rho]=F.L^{-4}.t^2$	$(m.u.t).m^{-3}$	$Slug.ft^{-3}$
Lana $[W]=F.L$	$kg_f.m$	$lb_f.ft$
Presioa $[P]=F.L^{-2}$	$kg_f.m^{-2}$	$lb_f.ft^{-2}$
Biskositatea $[\mu]=F.L^{-2}.t$	$kg_f.m^{-2}.s$	$lb_f.ft^{-2}.s$

Magnitude- eta unitate-sistemen hirugarren multzo bat osatzen dute *ingeniaritzako sistem*ek *edo sistema misto*ek: haien oinarrizko magnitudeak masa eta indarra dira, luzeraz eta denboraz gainera. Masa eta indarra mekanikaren oinarrizko printzipioaren bidez erlazionaturik daudenez ([F]=[m][a]), indarraren menpekoa den edozein aldagai beraren edo masaren funtzioan eta luzeraren eta denboraren funtzioan adieraz daiteke. Hala, lana [W]=[F][L] edo $[W]=[M][L]^2[t]^{-2}$ eran adieraz daiteke. Magnitude- eta unitate-sistema batek bi magnitude dituenean aldagai fisiko bera adierazteko, sistema erredundantea dela esaten da.

2.3. taulan, ingeniaritzako sistemen magnitudeak eta unitateak azaltzen dira.

2.3 taula. Ingeniaritzako sistemen magnitudeak eta unitateak

UNITATEAK		
Oinarrizko magnitudeak	**Metrikoa**	**Ingelesa**
Luzera (L)	Metro (m)	Oina (ft)
Masa (m)	Kilogramo (kg)	Libera (lb) edo lb_m
Indarra (F)	Kilogramo-indar (kg_f)	Libera-indar (lb_f)
Denbora (t)	Segundo (s)	Segundo (s)
Tenperatura (T)	Celsius gradu (ºC)	Fahrenheit gradu (ºF)
Beroa (Q)	Kilokaloria (cal)	British Thermal Unit (Btu)
Magnitude deribatuak		
Dentsitatea $[\rho]=M.L^{-3}$	$kg.m^{-3}$	$lb.ft^{-3}$
Lana [W]=F.L	$kg_f.m$	$lb_f.ft$
Presioa $[P]=F.L^{-2}$	$kg_f.m^{-2}$	$lb_f.ft^{-2}$
Biskositatea $[\mu]=F.L^{-2}.t$	$kg_f.m^{-2}.s$	$lb_f.ft^{-2}.s$

2.1., 2.2. eta 2.3. tauletan ikusten denez, orain arte komentaturiko unitate-sistemek mekanikaren oinarrizko magnitudeez gainera badute magnitude gehigarri bat ere: tenperatura [T], beroaren transmisioaren azterketetarako beharrezkoa dena. Magnitudea bat datorren arren, unitateak ez dira berak Europako sisteman (ºC) eta ingelesean (ºF).

Orain arte ikusi ditugun sistema tradizionalek beroa (Q) ere oinarrizko magnitudetzat hartzen dute. Horrenbestez, lanaren [W] unitateen funtzioan (ML^2t^{-2} edo joule) edo beroaren [Q] unitateen funtzioan (cal) adieraz daiteke.

Hain unitate kopuru handiarekin lan egiteko zailtasuna dela eta, Pisu eta Neurketen Biltzar Orokorra Unitateen Nazioarteko Sistema (SI) ezartzen saiatu da, MKSA (metro-kilogramo-segundo-ampere) sisteman oinarrituta, XX. mendearen erdialdetik. Amperea korronte elektrikoaren intentsitatearen unitatea da; oso erabilia elektrizitatean. Sistema horretan, Kelvin-a ere gehitzen da, tenperaturaren unitate moduan. 2.4. taulan, Nazioarteko Sistemaren oinarrizko magnitudeak eta unitateak erakusten dira.

2.4 taula. Magnitude eta unitateen nazioarteko sistema

Oinarrizko magnitudeak	**Unitateak**
Luzera (L)	Metro (m)
Masa (M)	Kilogramo (kg)
Denbora (t)	Segundo (s)
Tenperatura (T)	Kelvin (K)
Oinarrizko magnitude gehigarriak	
Substantzia kopurua	Mol (mol)
Korronte elektrikoaren intentsitatea	Ampere (A)
Argi-intentsitatea	Kandela (cd)
Angelu laua	Radian (rad)
Angelu solidoa	Estereorradian (sr)

2.5 taulan, nazioarteko sistemako magnitude deribatuak azaltzen dira.

2.5 taula. Nazioarteko sistemako magnitude deribatuak

Magnitude deribatuak		*Unitateak*
Azelerazioa	$[a]=L.t^{-2}$	$m.s^{-2}$
Abiadura	$[v]=L.t^{-1}$	$m.s^{-1}$
Azalera	$[A]=L^2$	m^2
Bolumena	$[V]=L^3$	m^3
Dentsitatea	$[\rho]=M.L^{-3}$	$kg.m^{-3}$
Biskositate dinamikoa	$[\mu]=M.L^{-1}.t^{-1}$	$kg.m^{-1}.s^{-1}$
Biskositate zinematikoa	$[\nu]=L^2.t^{-1}$	$m^2.s^{-1}$
Indarra	$[F]=M.L.t^{-2}$	Newton (N) ($kg.m.s^{-2}$)
Presioa	$[P]=M.L^{-1}.t^{-1}$	Pascal (Pa) (Newton.m^{-2})
Energia	$[E]=M.L^2.t^{-2}$	Joule (J) (Newton.m)
Entropia	$[S]=M.L^2.t^{-2}.T^{-1}$	Joule/Kelvin
Potentzia	$[P]=M.L^2.t^{-1}$	Watt (W) ($J.s^{-1}$)
Bero espezifikoa	$[c_p]=L^2.t^{-2}.T^{-1}$	Joule.$kg^{-1}.K^{-1}$
Eroankortasun termikoa	$[k]=M.L.t^{-3}.T^{-1}$	$W.m^{-1}.K^{-1}$
Bero-fluxua	$[q]=M.t^{-3}$	$W.m^{-2}$

Nazioarteko sistemak sistema metriko dezimala erabiltzen du unitateen multiploak eta azpimultiploak definitzeko. Horrenbestez, magnitude berari dagozkion multiploak eta azpimultiploak unitate nagusia baino hamar, ehun, mila, etab. aldiz handiagoak edo txikiagoak dira, eta, haiek osatzeko, Pisu eta Neurketen Biltzar Internazionalak ezarritako aurrizkia jartzen zaio unitate nagusietako bakoitzari. 2.6. taulan, aipatutako aurrizkiak azaltzen dira, beren esanahia adierazita.

2.6 taula. Magnitude eta unitateen nazioarteko sistemako multiplo eta azpimultiploak

Multiploak			**Azpimultiploak**		
Aurrizkia	Sinboloa	Baliokidetasuna	Aurrizkia	Sinboloa	Baliokidetasuna
deka-	da	10	dezi-	d	10^{-1}
hekto-	h	10^2	zenti-	e	10^{-2}
kilo-	k	10^3	mili-	m	10^{-3}
mega-	M	10^6	mikro-	μ	10^{-6}
giga-	G	10^9	nano-	n	10^{-9}
tera-	T	10^{12}	piko-	p	10^{-12}
peta-	P	10^{15}	femto-	f	10^{-15}
exa-	E	10^{18}	ato-	a	10^{-18}

Nazioarteko sistemak normalizazioa helburu duen arren, baditu salbuespenak multiplo eta azpimultiploen eraketan. Esate baterako, kilogramoa izanik masaren oinarrizko unitatea, multiploen eta azpimultiploen erreferentzia ez da kilogramoa, gramoa baizik (miligramo, zentigramo...). Bestalde, denbora unitatearen —hau da, segundoaren (s)— multiploek ere ez dute arau orokorra betetzen, multiplo espezifikoak erabiltzen baitira, sistema metriko dezimalari (minutua, ordua, eguna, etab.) jarraitzen ez diotenak.

Nazioarteko sistemak baditu unitate, multiplo eta azpimultiplo batzuetarako izen bereziak. 2.7. taulan azaltzen dira.

2.7 taula. Magnitude eta unitateen nazioarteko sistema

Magnitudea	**Izena (sinboloa)**	**Baliokidetasuna**
Masa (m)	Tona (t)	1000 kg
Luzera (L)	Angstrom (Å)	10^{-10} m
Denbora	Minutu (min)	60 s
	Ordu (h)	3600 s
Indarra (MLt^{-2})	Newton (N)	1 kg.m/s^2
Bolumena (L^3)	Litro (l)	10^{-3} m^3
Presioa ($ML^{-1}t^{-2}$)	Pascal (Pa)	1 N/m^2
	Bar (bar)	10^5 N/m^2
Energia (ML^2t^{-2})	Julio (J)	1 N.m
Potentzia (ML^2t^{-3})	Watt (W)	1 J/s
Biskositatea ($ML^{-1}t^{-1}$)	Poise (p)	10^{-1} kg/m.s
	Centipoise (cp)	10^{-3} kg/m.s

Bibliografian, oraindik badira hainbat datu sistema ingelesean adierazten direnak; horregatik, oso erabilgarria da unitate horietatik nazioarteko sistemara pasatzeko konbertsio-faktoreak izatea.

KONBERTSIO-FAKTOREAK

Luzera		**Potentzia**	
1 in (hatz)	2,54 cm	1 hp (Z.P.)	745,7 W
1 ft (oin)	30,48 cm	1 hp (Z.P.)	550 $ft.lb_f/s$
1 mi (milia, E.B.)	1.609,3 m		0,7068 btu/s
1 mi (nautika)	1.852 m	1 btu/h	0,29307 W
1 yd (yarda)	9,914 m	1 W (watio)	14,340 cal/min
Azalera		**Energia, lana, beroa**	
1 ft^2 (oin^2)	9290 10^{-2} m^2	1 btu (British termal unit)	1055,06 J
1 in^2 ($hatz^2$)	6,452 10^{-4} m^2	1 btu (British termal unit)	252,16 cal
Masa		1 $ft.lb_f$ (oin libra-indar)	1,3558 J
1 lb_m (libra-masa)	453,6 g	1 $ft.lb_f/lb_m$	2,9890 J/kg
1slug ($lb_f.s^2/ft$)	14,594 kg	1 kWh (kilovatio.h)	$3,60.10^6$ J
Bolumena		1 cal	4,184 J
1 ft^3 (oin^3)	2,8317 10^{-2} m^3	**Eroankortasun termikoa**	
1 in^3 ($hatz^3$)	16,387 cm^3	1 btu/(h.ft. ºF)	$4,1365.10^{-3}$ cal/(s.m.ºC)
1 galoi E.B.	3,7854 l	1 btu/(h.ft. ºF)	1,7307 W/(m.K)
1 galoi britainiar	1,2009 galoi E.B.	**Beroaren transmisiorako koefizientea**	
Dentsitatea		1 btu /(h.ft^2.ºF)	1,3571 10^{-4} cal/(s.cm^2.ºC)
1 lb_m/ft^3 (1 lb/oin^3)	16,018 kg/m^3	1 btu /(h.ft^2.ºF)	$5,6783.10^{-4}$ W/(cm^2.ºC)
Abiadura		1 btu /(h.ft^2.ºF)	5,6783 W/(m^2.ºC)
1 ft/s (oin/s)	0,3048 m/s	**Biskositatea**	
1 ft/min (oin/min)	5,08 10^{-3}	1 lb_m/(ft.s)	1,4882 Pa.s
1 mi/h (milia E.B./h)	0,4470 m/h 1,6093 km/h	1 $lb_f.s/ft^2$	47,88 Pa.s
1 korapilo (milia nautiko/h)	0,5144 m/s	1 Pa.s =1 N.s/m^2= 1 kg/(m.s)	1000 cp
Indarra		1 cp (centipoise)	1.10^{-3} kg/(m.s)
1 lb_f (libra-indar)	4,4482 N	**Difusibitatea**	
Presioa		1 ft^2/h	0,2581 cm^2/s
1 lb_f/ft^2 (1 lb-indar/oin^2)	47,880 N/m^2 (edo Pa)	1 centistoke	1.10^{-2} cm^2/s
1 lb_f/in^2 (1 lb-indar/$hatz^2$) (edo p.s.i.a)	6,8948 10^3 N/m^2 (edo Pa)	**Materia-fluxua**	
		1 lb-mol/(h.ft^2)	1,3562 10^{-3} kmol/(s.m^2)
		1 lb_m/(h.ft^2)	1,3562 10^{-4} g/(s.cm^2)
1 atm (atmosfera)	760 mmHg 101.325 N/m^2 (edo Pa)	**Bero-fluxua**	
		1 btu/(h.ft^2)	3,1546 W/m^2
		1 btu/h	0,29307 W
1 atm (atmosfera)	1,01325 bar 14,696 p.s.i.a	**Materiaren transferentzia-koefizientea**	
1 bar	1.10^5 N/m^2 (edo Pa)	1 lb_m/(ft^2.h)	1,3562 10^{-3} kg/(m^2.s)
		1 lb_m/(ft^2.h)	4,8824 kg/(m^2.s)
1 mmHg	1,333224 10^2 N/m^2 (edo Pa)		

Konstante dimentsionalak
Lege fisiko bati jarraitzen dioten ekuazioek —adibidez, indarra = masa.azelerazioa— eta aldagaien konbinazioz osaturiko bi atal erlazionatzen dituztenek dimentsio eta unitate berak izan behar dituzte bi ataletan, eta zenbakizko balio bera. Horregatik, magnitudeen sistemak erredundanteak direnean, konstante dimentsionalak erabili behar dira, bi atalen balio dimentsionalak eta zenbakizko balioak berdintzeko aukera ematen dutenak.

Horrenbestez, ingeniaritzako sisteman —indarra eta masa oinarrizko magnitudeak dituena—, baldin eta ezartzen bada lurraren grabitazio-eremuak sistemaren masa unitatea erakartzen duen indarrak pisu (indar) unitatearen balioarekin bat etorri behar duela, Newtonen legearen arabera (pisua = masa.azelerazioa, hau da, $F = m.g$) pisuak $F = M.L.t^{-2}$ adierazpen dimentsionala izango luke. Adierazpen horretan, bi atalek dimentsio ezberdinak dituzte, bai indarra bai masa oinarrizko magnitudeak baitira sistema horretan. Horrek ataletako bat dimentsioak dituen faktore batez biderkatzera derrigortzen du, bi atalen dimentsioak berdintzeko. Konstante horrek —(g_c) adierazten da— $[g_c] = F^{-1}.M.L.t^{-2}$ dimentsioetako ekuazioa du, eta, horrenbestez, (F) lehenengo terminoarekin biderkatzean, haren dimentsioak bigarren atalekoekin berdintzen dira: $[g_c].F = (F^{-1}.M.L.t^{-2}).F = M.L.t^{-2}$.

Bi atalek balio bera izatea ere beharrezkoa denez, konstanteak zenbakizko balio jakin bat izan behar du, berdintasun hori lortzeko. Orduan, g_c konstanteak —konbertsio koefizientea edo Newtonen legearen konstante dimentsional izenez ezagutua— grabitatearen azelerazioaren (g) zenbakizko balio bera du ingeniaritzako sisteman.

Konstantea	**Dimentsioak**	**Magnitude- eta unitate-sistema**	**Balioa (unitateak)**
g_c	$F^{-1}MLt^{-2}$	Ingeniaritzakoa (metrikoa) Ingeniaritzakoa (ingelesa)	9,807 ($kg.m.s^{-2}.kg_f^{-1}$) 32,174 ($lb.ft.s^{-2}.lb_f^{-1}$)

2.2. Homogeneotasun dimentsionala

Sistemen propietate fisikoak fisikaren legeen bidez erlazionatuak daude. Fisikaren legeak adierazten dituzten ekuazioek homogeneotasun dimentsionala izan behar dute.

Adibidez, $F = m.a$. Unitateei dagokienez, indarraren unitateak Newtonak dira ($kg.m.s^{-2}$), eta m.a-renak ($kg.m.s^{-2}$); beraz, adierazpen fisiko hori dimentsioen aldetik homogeneoa dela esaten da.

Beste adibide bat da gorputz batek (hoztean) galtzen edo (berotzean) irabazten duen beroa adierazteko erabiltzen den ekuazioa: $Q = m.c.\Delta T$, non c gorputzaren bero espezifikoa den. Ekuazio hori dimentsio aldetik homogeneoa izateko, berdin zeinuaren bi aldeetan dauden magnitudeek edo magnitude multzoek unitate berak izan behar dituzte. Energiaren unitateak cal edo joule-ak dira. J = N.m denez, haren unitateak $kg.m.s^{-2}.m$ dira. $m.c.\Delta T$ terminoaren unitateak $kg.(kg.m^2/s^2.kg.ºC).ºC$ dira, hau da, $kg.m^2.s^{-2}$; beraz, bi aldeetan unitate berak lortu ditugu, eta ekuazio matematikoa homogeneoa da dimentsio aldetik.

Unitateen konbertsioa baliokidetasun-faktoreen bidez

Gas perfektuen ekuazioa aztertuko dugu: P.V = n.R.T. R konstanteak balio bat baino gehiago har dezake, zer unitatetan adierazten den. Horrenbestez, R = 0,082 atm.l/mol.K edo 8,314 J/mol.K izan daiteke. Nola igaro gaitezke unitate batzuetatik besteetara? Konbertsioa egiteko, unitate-faktoreez biderkatu behar da.

$$0{,}082\,\frac{\text{atm.l}}{\text{mol.K}}\times\frac{1{,}013\text{x}10^{5}\,\text{N/m}^{2}}{1\,\text{atm}}\,\text{x}\,\frac{1\,\text{m}^{3}}{1000\,\text{l}}\times\frac{1\,\text{J}}{1\,\text{N.m}}=8{,}3\,\frac{\text{J}}{\text{mol.K}}$$

Joule-aren eta cal-aren arteko baliokidetasuna erabiliz,

$$8{,}314\,\frac{\text{J}}{\text{mol.K}}\times\frac{1\text{cal}}{4{,}186\text{J}}=1{,}98\,\frac{\text{cal}}{\text{mol.K}}$$

Tenperaturaren konbertsio-faktoreak

Tenperatura neurtzeko, lau eskala erabiltzen dira: ºC (zentigradu), ºK (Kelvin), ºF (Fahrenheit) eta ºR (Rankine).

Fahrenheit eta zentigradu eskalak erlatiboak dira, hau da, zeroari dagokion puntua arbitrarioki jarri zuten ikertzaileek. Kelvin eta Rankine eskalak absolutuak dira, aurreko bi eskalei dagozkienak, hurrenez hurren. 0 Kelvin absolutua -273 ºC-ri dagokio, eta 0 Rankine absolutua, berriz, -460 ºF-i.

Bata bestera bihurtzeko, honako faktore hauek erabiltzen dira:

ºF = Fahrenheit = 32 + (1,8)ºC
ºC = zentigradu = ºF-32/1,8
ºR = Rankine = ºF+460 = (1,8)ºK
ºK = Kelvin = ºC +273 =ºR/1,8

Adierazpen horietatik ΔºF = ΔºR eta ΔºC = ΔºK lortzen da. Beraz, bero espezifikoaren unitateak dira $\frac{Btu}{lb.^{o}F}=\frac{Btu}{lb.^{o}R}$ eta $\frac{cal}{g.^{o}C}=\frac{cal}{g.^{o}K}$.

Halaber: ΔºC=1,8 ºΔF eta ΔºK=1,8 ºΔR.

Beraz: $\frac{1Btu}{(lb)(^{o}F)}.\frac{1{,}8^{o}F}{1^{o}C}=1{,}8\frac{Btu}{(lb)(^{o}C)}$

2.3. Ingeniaritza kimikoko ohiko propietate fisiko-kimikoak

Atal honetan, ohiko propietate fisiko kimiko batzuk ikusiko ditugu:

- Pisu molekularra: konposatua osatzen duten atomoen pisuen batura da. Unitateak g/mol dira. Mol batean, 6,023 x 10^{23} molekula daude. Adibidez, H_2O bi hidrogeno atomoz eta oxigeno atomo batez osatua dago, eta uraren pisu molekularra 2 x 1 + 16 = 18 g/mol da.

- Dentsitatea: bolumen unitateko masa (kg/m^3). Uraren dentsitatea 1.000 kg/m^3 da.

- Pisu espezifikoa: bolumen unitateko pisua. Pisua da gorputzak euskarri-puntu baten gainean eragiten duen indarra, grabitate-indarrak eragiten dion erakarpena dela eta. Unitateak: N/m^3.

- Kontzentrazioa: osagai batek sistema batean duen kopurua adierazten du. Unitateak: mol/l, kg/m^3, mg/100 ml, mol/kg disolbatzaile, % pisutan, % bolumenean…
    - frakzio molarra: mol/mol totalak
    - frakzio masikoa: g/g totalak

- Konbertsioa: erreaktibo baten hasierako moletatik zenbat bihurtu diren produktuetara.

$$X = \frac{N_{Ao} - N_A}{N_{Ao}} \quad \text{edo} \quad X = \frac{C_{Ao} - C_A}{C_{Ao}}$$

- Emaria: fluxuaren neurketa korronte batean.
    - masikoa: kg/s
    - molarra: mol/s
    - bolumetrikoa: m^3/s

- Irakite-tenperatura: materia likido-egoeratik gas-egoerara pasatzen deneko tenperatura da. Edo, beste era batera esanda, likidoaren lurrun-presioa likidoa inguratzen duen ingurunearen presioaren berdina deneko tenperatura da. Ezaugarri horiek betetzen direnean, likidoaren edozein puntutan era daiteke lurruna.
Uraren irakite-tenperatura normala lortzen da uraren lurrun-presioa uraren gainetik dagoen atmosferaren presioarekin berdintzen denean. Urak 100 ºC-an irakiten du, eta presioa 1 atm-koa izango da.

- Fusio-tenperatura: materia solido-egoeratik likido-egoerara pasatzen deneko tenperatura da. Substantzia gehienetan, bat datoz fusio-puntua eta hozte-puntua (tenperatura-murrizketa baten ondoren likidoa solidotzen deneko tenperatura). Adibidez, uraren fusio-tenperatura 0 ºC da.

- Bero-ahalmena (C_p): zenbateko beroa gehitu behar den substantzia kopuru jakin baten tenperatura gradu bat igotzeko. Unitateak cal/ºC dira.
Ingeniaritzako kalkuluetan erabiltzen diren bi mota ohikoenak C_p eta C_v dira. C_p prozesua P konstantean gauzatzen denean erabiltzen da, eta C_v, berriz, bolumen konstantean gauzatzen denean.

- Bero espezifikoa (c_p): substantzia baten masa unitate bati zenbateko beroa gehitu behar zaion tenperatura gradu bat igotzeko, hau da, bero-ahalmena masa unitateko da, eta unitateak cal/g ºC dira.

- Bero-erreakzioa: erreakzio kimiko bat gertatzen denean erreaktiboak produktuetara bihurtzeko beroa xurgatzen edo askatzen da. Eratzen diren produktuen energia-edukia edo entalpia (H) erreaktiboena baino altuagoa bada, hasierako energia baxuagoa zuen egoeratik energia altuagoko egoerara pasatuko da sistema, eta erreakzioa endotermikoa dela esaten da ($\Delta H > 0$). Alderantziz, eratzen diren produktuen energia-edukia erreaktiboena baino baxuagoa bada eta, beraz, sistemaren bukaerako egoerak hasierakoak baino energia gutxiago badu, sistemak energia galdu du, eta inguruneari eman dio. Orduan, erreakzioa exotermikoa dela esaten da ($\Delta H < 0$). Haren unitateak kaloriak dira.

Adibidez,

$$2\ C_6H_6(l) + 15\ O_2(g) \rightarrow 12\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l) \qquad \Delta H = 1.500\ cal$$

Erreakzioan parte hartzen duen erreaktiboaren zer kantitate kontsumitu den (unitateko) adierazten bada,

$$C_6H_6(l) + 15/2\ O_2(g) \rightarrow 6\ CO_2(g) + 3\ H_2O(l) \qquad \Delta H = 750\ cal/mol\ \ (1500\ cal/2\ mol)$$

C_6H_6-ren mol bat kontsumitzen den unitateko 750 cal kontsumitzen dira erreakzioan.

Erreakzio baten molekulak osatzen dituzten atomoen arteko lotura-hausketak gertatzen dira, eta ondoren, produktuak eratzean, atomoen arteko beste lotura batzuk sortzen dira. Atomoen arteko lotura guztiak ez dira berdinak, eta, lotura horiek apurtzeko behar den energia ere ez da bera. Horren ondorioz gertatzen da energia-edukiaren aldaketa bat erreakzio bat gertatzen denean. Adibidez, produktuen loturak bere osotasunean erreaktiboenak baino ahulagoak badira, energia-ekoizpena egongo da, eta erreakzioa exotermikoa izango da. Alderantziz, produktuen loturak erreaktiboenak baino sendoagoak badira, energia-gehitze bat beharrezkoa izango da, eta erreakzioa endotermikoa izango da.

Erreakzio beroa kalkulatzeko, formazio beroak erabiltzen dira. Substantzia baten formazio beroa substantzia hori eratzeko erreakzioaren bero-erreakzio estandarra da. Bero-erreakzio estandarra da erreaktibo eta produktu guztiak egoera estandarrean (25 ºC, 1 atm, eta ezaugarri horien fasean) daudeneko erreakzioaren beroa.

s substantzia baterako formazio-erreakzioa s substantziaren mol bat osatzen deneko erreakzio kimikoa da, hura osatzen duten elementuetatik abiatuta. Adibidez, CH_3OHaren formazio erreakzioa honako hau litzateke:

$$C + ½\ O_2 + 2\ H_2 \rightarrow CH_3OH$$

s substantziaren formazio beroa da s substantziaren eraketa-erreakziorako bero-erreakzio estandarra, hau da, erreaktibo elementalak eta produktua (substantzia) espezifikaturiko egoera estandarrean daudeneko erreakzioa. Metanolaren kasurako, formazio beroa erreakzio honen bero-erreakzio estandarra litzateke:

$$C\ (s) + ½\ O_2\ (g) + 2\ H_2\ (g) \rightarrow CH_3OH\ (l)$$

2.4. Datuen aurkezpena eta analisia: grafiko motak eta erroreak

Grafiko motak

Fenomeno fisiko eta kimikoak eragiten dituzten aldagaien arteko erlazioa bisualki erakusteko, bereziki erabilgarriak dira adierazpen grafikoak. Ingeniaritza kimikoan, asko erabiltzen dira, bai ikerkuntzako datu esperimentalak azaltzeko, bai datu horiek interpretatzeko eta eztabaidatzeko.

Adierazpen grafiko egoki batek datuen zehaztasunari eta egokitasunari buruzko ideia azkar bat ematen du.

Adierazpen grafikoak era askotakoak dira, eta hauek dira ohikoenak:

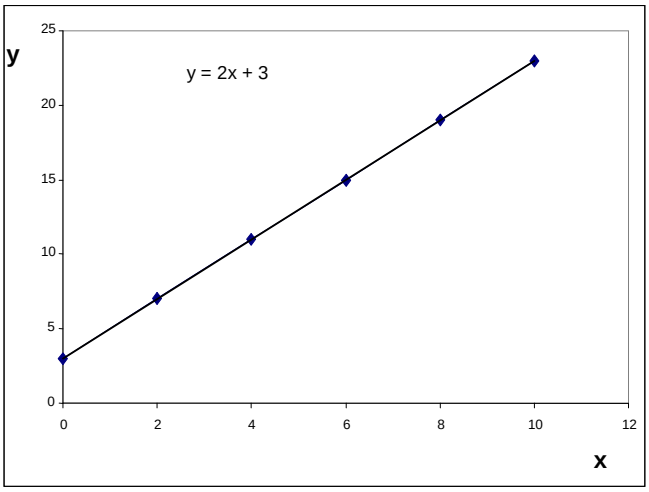
- Koordenatu angeluzuzenetan: linealak, logaritmikoak eta probabilitatezkoak.
- Koordenatu polarretan.
- Diagrama triangeluarretan: aldekideak edo angeluzuzenak.
- Abakoak edo nomogramak.

Eskala lineal edo arruntetan azaltzen diren distantziak adierazten dituzten zenbakiekiko proportzionalak dira.

Eskala logaritmikoetan, distantziak adierazten dituzten zenbakien logaritmoekiko proportzionalak dira.

Koordenatu linealak

Funtzioa era honetakoa bada: y = mx + a



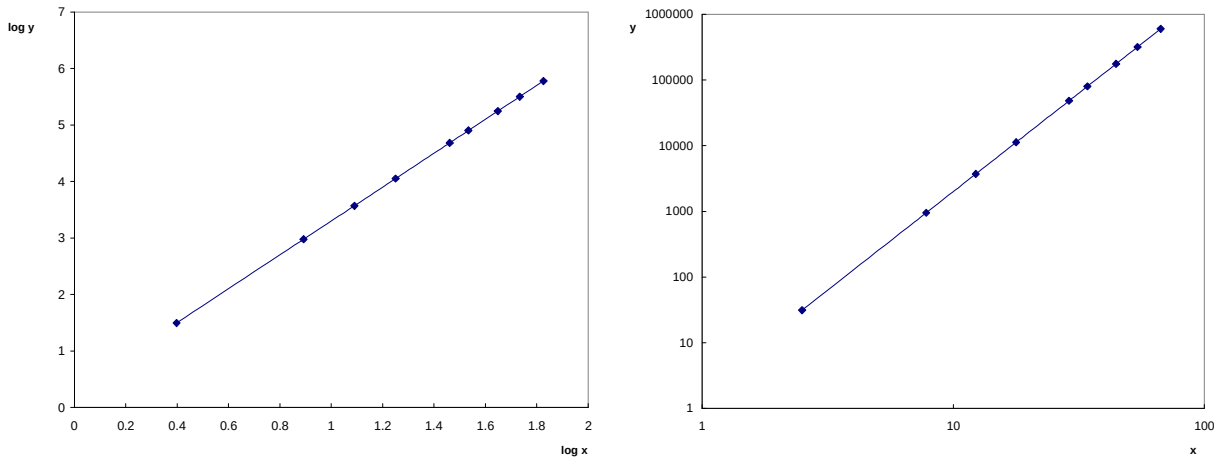
2.1. irudia. Koordenatu linealak

Koordenatu logaritmikoak

Funtzioa potentziala bada: $y = 2x^{0,5}$

Funtzio horrek hiperbola baten itxura du. Funtzioan logaritmoak hartzen baditugu,

Log y = log 2 + 0,5*log x dugu, eta adierazpena lerro lineal bat da.



2.2. irudia. Ezkerrean, log y vs log x adierazita dago, eta, eskuineko irudian, $y = 2x^{0,5}$ eskala logaritmikoak erabiliz, x eta y ardatzetan

Ezkerreko irudian, 1. puntua (0,39;1,49)ri dagokio; log x = 0,39 eta log y = 1,49. x eta y kalkulatzen baditugu, x = 10^0,39 = 2,5 eta y = 10^1,49 = 31,25 lortzen dugu; eskuineko irudian 1. puntuari dagozkion balioak hain zuzen.

Koordenatu polarrak

Sistema horretan, puntu bakoitza bi koordenaturen bidez adierazten da: puntuaren *r distantzia jatorrira*, eta α *angelua*, r bektoreak erreferentziazko ardatz batekin osatzen duen angelua. Jariakinen fluxu bidimentsionalen tratamenduan, eta tenperaturen, presioen edo emarien denboraren funtzioko kontrolean erabiltzen da, hainbat erregistragailutan, sistema hori.

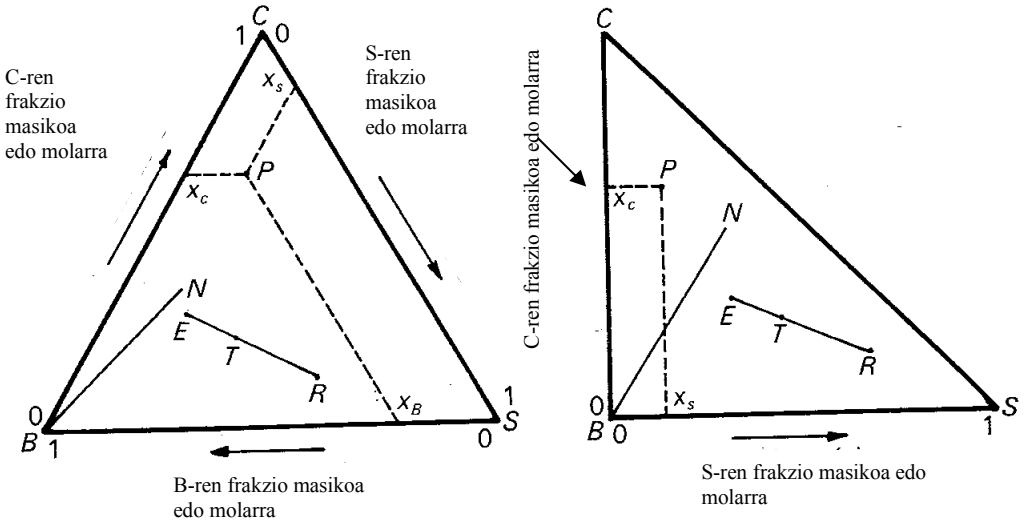
Adierazpen triangeluarrak

Adierazpen mota hori oso erabilgarria da nahaste hirukoitzen ezaugarrien tratamendurako. Edozein motatako triangeluen gainean gauzatzen dira, baina, normalean, triangelu aldekidea eta angeluzuzena erabiltzen dira. Azken horiek, gainera, kateto bat baino gehiago dituzte, eta kateto horietan eskala bat baino gehiago erabiltzeko abantaila dute. 2.3. irudian, bi diagramak erakusten dira. Propietate hauek betetzen dituzte:

a) Triangeluen erpin edo puntek konposatu puruak adierazten dituzte.
b) Triangeluen aldeek alboetako erpinetako osagaien nahaste bitarrak adierazten dituzte.
c) Barneko puntuek nahaste hirukoitzak adierazten dituzte, eta, haietako bakoitzari dagokion konposizioa irakurtzeko, honako pauso hauek bete behar dira:

- Triangelu aldekidea: nahi den P puntutik, hiru lerro marrazten dira, triangeluaren hiru aldeekiko paraleloan. Lerro horietako bakoitzak triangeluaren alde bat mozten du puntu batean, eta puntu horiek konposatu bakoitzaren frakzio molarrak adierazten dituzte. Geometrikoki frogatzen da $x_C + x_S + x_B = 1$ dela.

- Triangelu angeluzuzena: P puntuaren ordenatuak eta abzisak C eta S osagaien frakzioei dagokie, hurrenez hurren. B osagaiaren frakzioa diferentziaz kalkulatzen da beti.



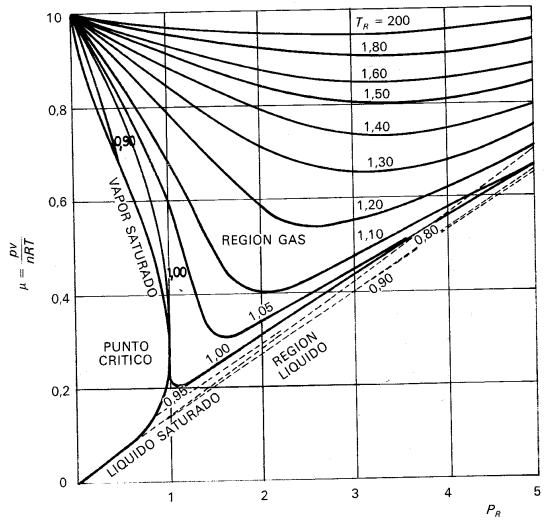
2.3. irudia. Diagrama triangeluarrak

Nomografia

Hiru aldagai edo gehiago dituzten funtzioen adierazpena abako edo nomogramen bidez egiten da. Adierazpen mota horietan oinarritzen den teoriak matematikaren atal bat osatzen du: nomografia. Hainbat abako edo nomograma mota daude, eta haietako batzuk ikusiko ditugu.

i) Abako kartesiarrak

Oro har, hiru aldagaiko funtzio bat adierazteko —f(x,y,z) = 0—, z-ri balio bat baino gehiago eman dakizkioke (z_1,z_2… z_n), eta, horrenbestez, funtzioa bi aldagaien menpeko bihurtuko da —Φ (x,y) = 0—, koordenatu kartesiarren sistema baten kurba baten bidez adieraz daitekeena, z-rentzat aukeratutako balio bakoitzerako. Adierazpen mota horiek abako kartesiarrak osatzen dituzte, eta aldagaietako baten balioa erraz ondorioztatzeko aukera ematen dute, beste bien balioak finkatzean.



2.4. irudia. Gas erreal baten konprimagarritasun-faktorea ebaluatzeko abako kartesiarra

Diagrama horrek gas perfektuen legearen μ konprimagarritasun-faktorea lortzeko aukera ematen du gas errealetarako —p.v = μ.R.T—, presio eta tenperatura murriztuen funtzioan.

Abako kartesiar baten lerroak zuzenak balira, abakoa lerrozuzena izango litzateke. Adibidez, hiru aldagai dituen funtzio bat —adibidez, f(x,y,z) = 0— honelako bihur daiteke:

$$\Phi(y) = \Phi_1(z)f(x)+\Phi_2(z)$$

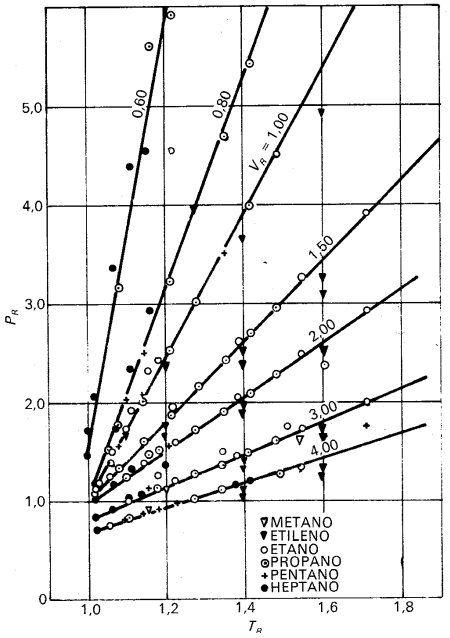
Φ(y) = q; f(x) = p eginez, honela adieraz daiteke: q = pΦ_1(z)+Φ_2(z), zuzen baten lerroa dena.

z-ri balio bat baino gehiago ematean —z_1,z_2..., z_n—, lerrozuzen multzo bat lortzen da, kurba multzo bat lortu beharrean.

2.5. irudian, abako kartesiar lerrozuzen bat erakusten da. Presioa, bolumena eta tenperatura erlazionatuz, Van der Waals-en gas errealetarako ekuazioa erabili da:

$$p = \frac{R.T}{\upsilon - b} - \frac{a}{\upsilon^2},$$

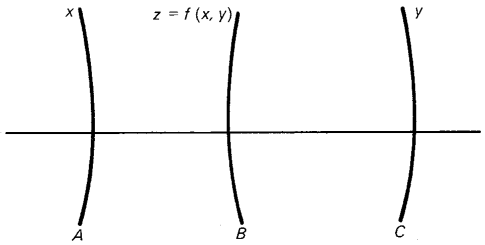
hiru aldagaien funtzioa dena.



2.5. irudia. Lerro zuzenen abako kartesiarra

ii) Alineazio-abakoak

Izan bitez hiru lerro, zuzenak edo kurbak, plano baten kokatuak. Alboetako A eta C lerroetan, x eta y aldagaiak adierazten dira eskala egokietan. z funtzioaren eskala eraikitzen da erdiko B lerroaren gainean, era honetan:



2.6. irudia. Alineazio-abakoa

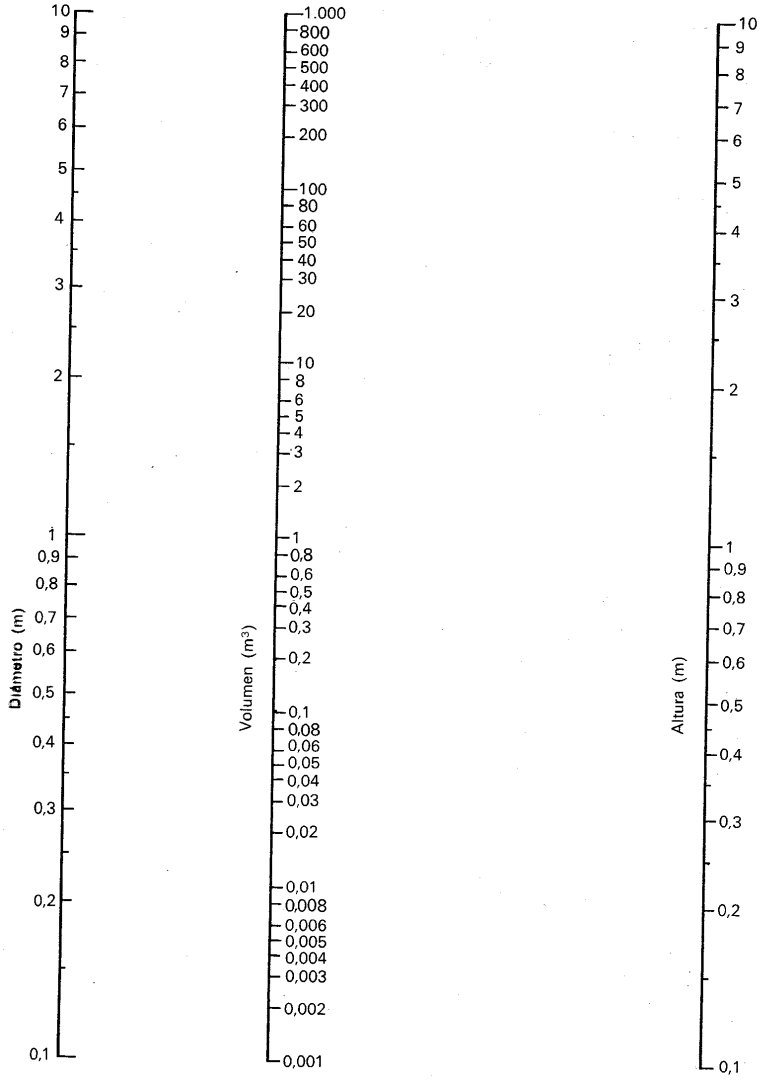
x-ren eta y-ren balio bana finkatuta, lerro baten bidez lotzen dira, eta lerro horrek erdiko B lerroa mozten duen puntuan z aldagaiari dagokion kalkulaturiko balioa adierazten da. Operazio hori errepikatuz gero, z aldagaiarentzat nahi den eskalara darama.

$x^a = k.y^b.z^c$ [1] itxurako edozein funtzio adieraz daiteke alineazio-abakoen bidez. Logaritmoetan, zera dugu:

a log x= log k + b log y + c log z,

$f(x) + \varphi(y) = \Phi(z)$ itxura izan behar duena.

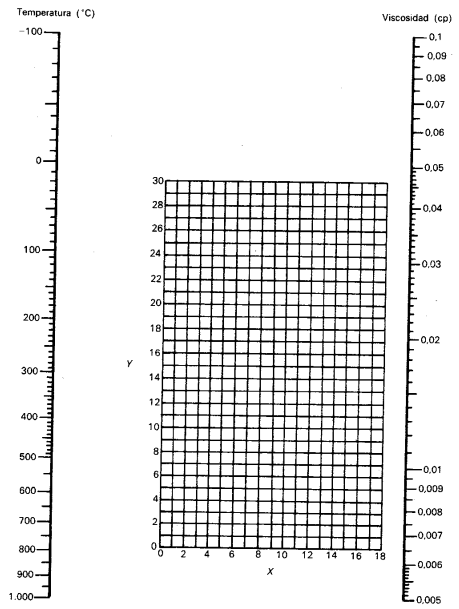
2.7. irudiko abakoan, tanke zilindrikoetan likidoek duten bolumen-edukia kalkulatu da, likidoek tankean lortzen duten altueraren funtzioan. Bolumena $V = \pi/4D^2H$ da, eta [1] ekuazioaren funtzio analogoa adierazten du; beraz, eskala logaritmikoko hiru zuzen paraleloren bidez adieraz daiteke.



2.7. irudia. Hiru lerro paraleloren abakoa, tanke zilindriko baten likido bolumena kalkulatzeko, tankearen diametroaren eta likidoak tanke horretan lortzen duen altueraren funtzioan

iii) Abako posizionalak

Bero espezifikoaren eta biskositateen determinaziorako abakoak posizionalak dira.



Gas	X	Y	Gas	X	Y
Acido acético	7,7	14,3	Freón-113	11,3	14,0
Acetona	8,9	13,0	Helio	10,9	20,5
Acetileno	9,8	14,9	Hexano	8,6	11,8
Aire	11,0	20,0	Hidrógeno	11,2	12,4
Amoniaco	8,4	16,0	$3\,H_2 + N_2$	11,2	17,2
Argón	10,5	22,4	Bromuro de hidrógeno	8,8	20,9
Benceno	8,5	13,2	Cloruro de hidrógeno	8,8	18,7
Bromo	8,9	19,2	Cianuro de hidrógeno	9,8	14,9
Buteno-1	9,2	13,7	Ioduro de hidrógeno	9,0	21,3
Buteno-2	8,9	13,0	Sulfuro de hidrógeno	8,6	18,0
Dióxido de carbono	9,5	18,7	Iodo	9,0	18,4
Sulfuro de carbono	8,0	16,0	Mercurio	5,3	22,9
Monóxido de carbono	11,0	20,0	Metano	9,9	15,5
Cloro	9,0	18,4	Metanol	8,5	15,6
Cloroformo	8,9	15,7	Oxido nítrico	10,9	20,6
Cianógeno	9,2	15,2	Nitrógeno	10,6	20,0
Ciclohexano	9,2	12,0	Cloruro nitrosilo	8,0	17,6
Etano	9,1	14,5	Oxido nitroso	8,8	19,0
Acetato de etilo	8,5	13,2	Oxígeno	11,0	21,3
Etanol	9,2	14,2	Pentano	7,0	12,8
Cloruro de etilo	8,5	15,6	Propano	9,7	12,9
Éter etílico	8,9	13,0	Propanol	8,4	13,4
Etileno	9,5	15,1	Propileno	9,0	13,8
Flúor	7,3	23,8	Dióxido de azufre	9,6	17,0
Freón-11	10,6	15,1	Tolueno	8,6	12,4
Freón-12	11,1	16,0	2,3,3 Trimetilbutano	9,5	10,5
Freón-21	10,8	15,3	Agua	8,0	16,0
Freón-22	10,1	17,0	Xenón	9,3	23,0

2.8 irudia. Gasen biskositatea determinatzeko abako posizionala

Erroreak

Datu esperimentalek beti badute errorea, eta errore hori hedatu eta pilatu egiten da datu horiekin egiten den zenbakizko kalkulu guztietan.

Errore absolutuak eta erlatiboak

x aldagai baten edozein balio esperimental (x') bere benetako baliora hurbiltzen da adierazpen honen arabera:

$$x-\delta x < x' < x + \delta x \quad ; \quad |x' - x| < \delta x$$

non δx x-ren errore absolutua den, haren dimentsio berak dituena, eta esperimentuaren egileak estimatzen du, neurketaren ezaugarri guztiak kontuan hartuz.

Errore erlatiboak neurketa baten errore absolutuaren balioaren eta neurketaren balioaren arteko zatidura adierazten du. $x_R = \dfrac{\delta x}{x'}$

Errore motak eta iturriak

Edozein saiakuntza esperimentaletan, errorearen iturri nagusiak hiru taldetan sailkatzen dira:
- Zehaztasun-erroreak
- Metodo-erroreak
- Neurketa-erroreak

Lehenengoak gailuen edo behatzailearen akats edo gabezia sistematikoen ondorio dira (gailu baten kalibrazio eskasa, kolore baten biraketa edo aldaketa oker atzematea); bigarrenak, berriz, erabat justifikaturik ez dauden usteek eraginak dira (emari masikoen uniformetasuna, operazio baten adiabatikotasuna, erreaktore tubularretan nahaste longitudinalik ez egotea); eta hirugarrenak, azkenik, eskalak irakurtzeko ikusmen-mugei edo beste arrazoi ezezagun eta ezinbestekoei egozten zaizkie.

Lehenengo bi errore motak determinatuak dira, eta, kausa kentzen denean, desagertu egiten dira. Hirugarren motako erroreak, berriz, zehaztugabeak dira, hau da, kontrolaezinak, eta datuen balioen aldaketa aleatorioak eragiten dituzte.

Adibidea.
Hodi zentrokideen biskosimetro baten bidez, neurketa-serie batzuk egin dira glukosaren disoluzio urtsu diluitu baten biskositatea zehazteko, eta balio hauek lortu dira:

Neurketa	Biskositatea (cp)
1	2,1
2	2,2
3	2,1
4	2,1
5	2,4
6	2,0
7	2,2
8	2,3
9	2,2
10	2,0

Zehaztu:
a) Balio probableena
b) Errore absolutu probableena
c) Errore erlatibo probableena

Oharra:
Datuen analisi estatistikoen arabera, magnitude baten neurketa-serie finitu baten e_o errore absolutu probableena adierazpen honen bidez kalkula daiteke:

$$e_o = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{N(N-1)}}$$

non d_i-k $\bar{x}$ batez besteko balioarekiko neurketa bakoitzaren desbideratzeak adierazten dituen: $d_i = x_i - \bar{x}$, neurketaren balio probableena $x_o = \bar{x} \pm e_o$ izanik.

Emaitzak:

a) $x = 2{,}16 \pm 0{,}04$ cp
b) $e_o = 0{,}04$
c) $e_R = 0{,}015$ (% 1,85)

3. GAIA: MATERIA-BALANTZEAK

3.1. Materiaren kontserbazio-legea

Materiaren kontserbazio-legea zientzian eta ingeniaritzan erabilgarritasun handia duen oinarrizko legeetako bat da. Legeak dioenez, materia ez da ez eratzen, ez deuseztatzen; transformatu egiten da bakarrik.

Hala, egoera egonkorrean gertatzen den prozesu baten *sarrerako korronte* guztien masa totalak eremu jakin baten (edo kontroleko bolumen baten) *irteerako korronte*en masa totalaren berdina izan behar du.

Baina, era orokorrago batean, erregimena ezegonkorra bada (emaria, konposizioa eta abar aldatu egin daitezke denborarekin) eta konposatuen artean erreakzio kimikoak badaude (batzuk desagertu egiten dira, eta beste batzuk eratu), materiaren kontserbazio-legearen adierazpen orokorrak bi termino berri ditu: bat, eremu jakin batean materiaren *akumulazioa*ri erantzuteko, eta bestea, erreakzio kimikoen ondorioz materiaren *eraketa*ri erantzuteko (agerpena edo desagerpena). Horrenbestez, zera ezar daiteke:

Eremuan **akumulaturiko** materia kantitatea	=	eremuan **sartzen** den materia kantitatea	-	eremutik **irteten** den materia kantitatea	+	eremuan **eratzen** den materia kantitate garbia

edo, sinpleago dena:

$$[A] = [S] - [I] + [E] \tag{3.1}$$

Adierazpen sinple horrek, kontuan hartuta haren terminoen definizioa denbora unitate bat dela, materia-balantze orokorra adierazten du, eta kasu konkretu bakoitzera aplika daiteke, behin eremuaren bolumena aukeratuta. Eremuaren bolumena finitua denean (destilazio-zutabea, erreaktore kimikoa, fabrikazio-prozesu globala, etab.), materia-balantzeari *makroskopikoa* deritzo, eta ekuazio aljebraiko bat lortzen da. Baina, batzuetan, erabilgarriagoa gertatzen da materia-balantzea sistema jakin baten bolumen diferentzial batean planteatzea (erreaktore tubular baten edo absortzio-zutabe baten elementu diferentzial batean, hain zuzen); orduan, balantzeari *mikroskopikoa* deritzo, eta ekuazio diferentzial bat lortzen da, ondoren integratu beharko dena.

Materiaren balantze orokorraren terminoak (3.1.) adierazten du zer abiaduratan pilatzen, sartzen, irteten eta eratzen den materia denbora-unitate gisa definitzean. Horrek sarrera eta irteera terminoak emari masiko sinple moduan (kg/s) adieraztea dakar, eta, ondorioz, haren aplikazioa oso erraza gertatzen da jariakinak mugimenduan, hoditerien barnean eta erreakzio- edo banaketa-ekipoetan zehar bultzatuak direnean.

Materiaren kontserbazioaren ekuazio orokorra zuzenean lor daiteke ekuazioa aplikatuz (3.1.). Hala, n osagai dituen nahaste batek 1 eta 2 gainazalak dituen hoditeria batetik zehar zirkulatzen badu, ekuazio orokorra honako adierazpen honen bidez adieraz daiteke:

$$\frac{d}{dt}(M_{iT}) = (\rho_{i1}Q_{v_1} - \rho_{i2}Q_{v2}) + r_{im}V \tag{3.2}$$

i osagaiaren kontserbazioaren ekuazio makroskopikoa dena,

non ρ_i-k adierazten duen i osagaiaren kontzentrazio masikoa, M_{iT}-k adierazten duen i osagaiak sistema jakin batean duen masa totala, r_{im}-k adierazten duen sistema osoan denbora eta bolumen-unitateko eratu den i osagaiaren masa garbia (i osagaiak parte hartzen duen erreakzio kimiko guztien ondoriozkoa), eta Q_{v1} eta Q_{v2} diren 1 eta 2 gainazaletatik igarotzen diren emari bolumetrikoak.

(3.2.) ekuazioa nahastearen osagai guztiei aplikatuz eta guztiak batuz,

$$\sum_i M_{iT} = M_T, \qquad \sum_i \rho_i = \rho$$

materia totalaren kontserbazioaren ekuazio makroskopikora heltzen gara:

$$\frac{d}{dt}(M_T) = (\rho_1 Q_{v1} - \rho_2 Q_{v2}) \tag{3.3.}$$

Ekuazio horretan, eratze-terminoa desagertu dela ikus daiteke, sisteman eratutako materia totala nulua baita (unitate masikotan adierazita). Unitate molarrak erabiliko bagenitu (mol/s), ezin erabili genuke halako sinplifikaziorik, erreakzio kimikoetan mol kopuru totalak ez baitu zertan kontserbatu.

3.2. Egoera egonkorra eta egoera ezegonkorra

Egoera egonkorra

Prozesu industrial gehienak jarraituak dira, abantaila handiak baititu, eta aldaketa eta geldialdi minimoak izaten dituzte. Prozesu mota horietan, denbora ez da aintzat hartu behar den aldagai bat; aldagai intentsiboak posizioaren menpekoak dira soilik, eta erregimena egonkorra da.

Prozesu jarraitu egonkorren adibideak dira findegietan petrolioa zatikatzea, zementua fabrikatzea, ur-hondakinak araztegietan tratatzea, eta abar. Prozesu horietan, erregimena egonkorra izatean, (3.1.) ekuazioaren lehenengo terminoa anulatu egiten da, eta ekuazio hau lortzen da:

$$I - S = E$$

$$\rho_{i2} Q_{v2} - \rho_{i1} Q_{v1} = r_{im} V$$

Era berean, azken ekuazio hori gehiago sinplifikatzen da erreakzio kimikorik ez dagoen kasuetan ($r_{im} = 0$).

$$S = I$$

$$\rho_{i1} Q_{v1} = \rho_{i2} Q_{v2} \qquad m_{i1} = m_{i2}$$

m_i i osagaiaren emari masikoa izanik (kg/s).

Egoera ezegonkorra

Ugariak dira, halaber, era ez-jarraituan gauzatzen diren operazio eta prozesuak edo kargetan gertatzen diren kasuak. Operazio modu hori egokiena da eskala txikiko produkzioetarako eta hainbat geldialdi behar dituzten prozesu edo operazioetarako.

Operazio mota horietan, denbora kontuan hartu beharreko aldagaia izanik (erregimen ezegonkorra), materia-balantzeetan akumulazio terminoak agertu beharko dira, (3.2.) eta (3.3.) ekuazioek adierazten duten moduan.

Operazio ez-jarraitu ezegonkorren adibideak dira kautxuaren fabrikazioa, industria farmazeutikoaren operazioak (oro har), izotzaren produkzio industriala, eta abar.

Askotan, halako operazioetan, karga- eta deskarga-epeetan izan ezik, ez dago sistematik sartzen eta irteten den korronterik, eta, beraz, (3.1.) eta (3.2.) ekuazioak ekuazio hauetan sinplifikatzen dira, hurrenez hurren:

$$A = E$$

$$\frac{d}{dt}(M_{iT}) = r_{im}V$$

3.3. Ebazpen-estrategiak: kalkulu-oinarria eta kontrol-bolumena

Materia-balantze bat era egokian planteatzeko, aurretik kalkulu-oinarri bat eta kontrol-bolumen bat aukeratu behar dira.

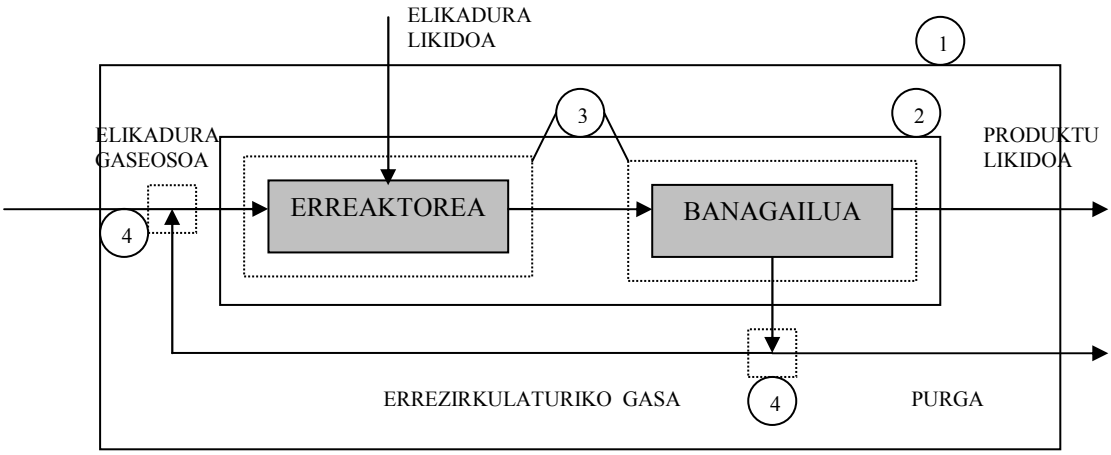
Kalkulu-oinarria zehazten denean, materia-balantzearen termino guztiak oinarri horrekiko adierazten dira, eta kalkulatu nahi den ezezaguna ere oinarri horrekiko lortzen da. Honako lehentasun-irizpide hauek aukeratu behar dira kalkulu-oinarri moduan:

a) Nahastearen osagaietako baten kantitate jakin bat, erreakzio kimikorik jasaten ez duena eta sistemara sartu eta handik emari berarekin irteten dena, korronte beraren parte izanik; adibidez, 100 kg disolbatzaile absortzio-zutabe batean.
b) Sistemaren sarrerako edo irteerako korronteetako baten kantitate jakin bat (normalean, informazio gehiena dugun korrontearena); adibidez, 100 kmol aire errekuntza-labe batean.
c) Denbora-tarte jakin bat; adibidez, ordu bat.

Kontrol-bolumena, berriz, materia-balantzea zer eremutan aplikatuko den finkatzeko erabiltzen da; esate baterako, instalazio kimiko batean (adibidez, findegi bat), instalazio bateko prozesu batean (adibidez, findegi bateko olefinen ekoizpen-prozesua), instalazio bateko unitate batean (adibidez, errektifikazio-zutabe bat), hoditeria baten zati batean (adibidez, bi hoditeriaren bateratze- edo bereizte-puntua), eta abar.

Sistema irekia zein den gorabehera, sistemak sartzen eta irteten diren korronteen emarien bidez ingurunearekin materia trukatzen duen "kaxa"tzat har daiteke. 3.1. irudian, prozesu hipotetiko baten bloke-diagrama ageri da adibide moduan; zehazki, balantzeak era egokian planteatzeko zer sistema ireki har daitezkeen aintzat adieraziko dugu:

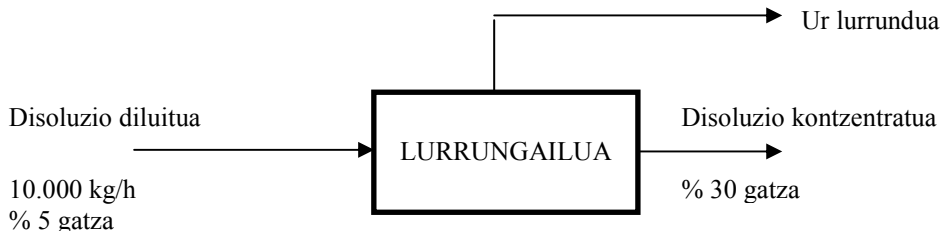
- Prozesu guztia (globala): 1 lerroa.
- Prozesuaren parte bat (erreaktorea + banatzailea): 2 lerroa.
- Unitate bat (erreaktorea, banatzailea): 3 lerroa.
- Hoditeria baten zati bat (elikaduraren eta birzirkulazio-korronteen elkargunea edo banatzailetik irteten den korronte gaseosoaren adarkatzea edo banatzea): 4 lerroa.



3.1. irudia. Prozesu baten bloke-diagrama: materia-balantzeak plantea daitezkeen eremuak

Adibideak:

Izan bedi irudiko lurrungailua, non gatzdun disoluzio baten 10.000 kg/h kontzentratzen diren, pisutan % 5eko kontzentraziotik % 30eko kontzentrazio bateraino. Kalkulatu zenbat ur-emari lurrundu den.



3.2. irudia. Lurrungailu baten eskema

Ebazpena:

Lehenengo irizpidearen arabera (a), kalkulu-oinarri moduan 100 kg gatz hartzen da. Erreakzio kimikorik jasaten ez duen osagai bat da; sistemara emari berarekin sartzen eta irteten da, eta korronte likido beraren parte da.

x-ren eta y-ren bidez adieraziz gero kontzentraturiko disoluzioaren eta sorturiko ur lurrunaren kilogramoak, honako balantze hauek ezartzen dira:

gatza: 100 = 0,30.x x = 333 kg disoluzio kontzentratu

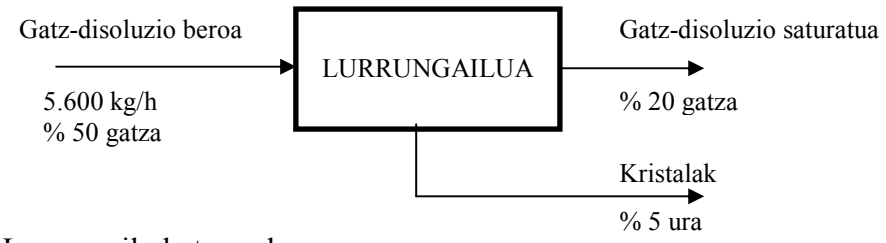
ura: $100\left(\frac{95}{5}\right) = 0{,}70.x + y$ 1900 = 233 + y y = 1.667 kg lurrun

Berehala ondorioztatzen da:

Lurrunduriko ur emaria: $\frac{1.667}{100}(10.000)(0{,}05) = 8.335$ kg/h

Baina ezin da beti kalkulu-oinarri hori aukeratu, hurrengo adibidean ikusiko dugun moduan.
Izan bedi irudiko kristalizadorea, zeinetara disoluzio gazi bero baten 5.600 kg/h elikatzen diren % 50eko gatz-kontzentrazioarekin pisutan. Hoztean, gatza kristalizatu egiten da, eta pisutan % 20ko gatz-kontzentrazioa duen disoluzio hotz saturatu bat eta pisutan % 5eko ur-kontzentrazioa duten kristal hezeak banatzen dira.

Kalkulatu kristalizadoretik irteten diren disoluzio saturatuaren eta kristal hezeen emari masikoak.



3.3 irudia. Lurrungailu baten eskema.

Ebazpena:

Kasu honetan, gatza ez da korronte likidoaren parte izanik bakarrik sartzen eta irteten, irteerako korronte solido hezearen osagai nagusia baita; horrenbestez, ez da kalkulu-oinarri egokia. Gauza bera esan daiteke urari buruz ere.

Horregatik, bigarren irizpidearen arabera (b), komeni da kristalizadorera sartzen den disoluzio diluituaren kantitate jakin bat hartzea kalkulu-oinarri moduan (100 kg), hau da, komeni da parte hartzen duten hiru korronteetatik datu gehien ematen dituen korrontea aukeratzea.

x-k eta y-k irteerako korronteen (disoluzio saturatua eta kristal hezeak, hurrenez hurren) gatz eta ur kantitateak adieraziz gero, honako taula hau sortzen da, non hiru korronteak eta haien osagai guztiak azaltzen diren:

Osagaiak Korronteak	Gatza	Ura	Totala
Disoluzio diluitua	50	50	100
Disoluzio kontzentratua	0,20x	0,80x	x
Kristalak	0,95y	0,05y	y

Gatzaren, uraren eta materia-balantze totalaren balantzeak planteatzea posible izanik:
Gatza: $50 = 0{,}20x + 0{,}95y$
Ura: $50 = 0{,}80x + 0{,}05y$
Totala: $100 = x + y$

Hiru ekuazio horietatik bi bakarrik izango dira independenteak. Aurreko sistemako bi ekuazio ebatziz, zera dugu: $x = 60$ kg
$y = 40$ kg

Berehala ondorioztatzen da:

Disoluzio saturatuaren irteerako emaria = 60/100(5.600) = 3.360 kg/h
Kristal hezeen irteerako emaria = 40/100(5.600) = 2.240 kg/h

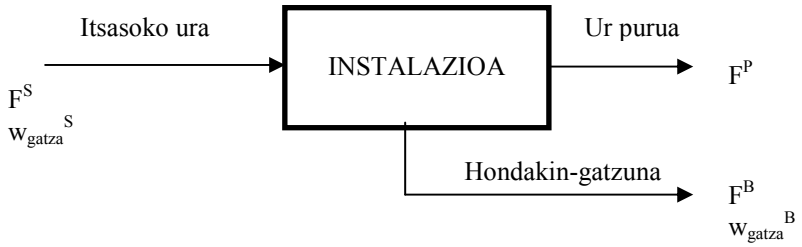
3.4. Materia-balantze globalak eta partzialak

Aurreko adibideetan ikusi den bezala, materia-balantzeak globalak edo partzialak izan daitezke. Materia-balantze globalek sistema jakin baten sarrerako eta irteerako korronteetan parte hartzen duten osagai guztiak hartzen dituzte kontuan, eta balantze partzialak, berriz, osagai bakoitzerako balantzeak dira. Azken horietan, osagai bakoitzak parte hartzen duen korronteak bakarrik izan behar dira kontuan.

Balantzeak masa unitatetan edo mol unitatetan plantea daitezke.

n osagai bakoitzerako balantzeak balantze totalarekin erabiltzen direnean, osagaietarako planteaturiko (n-1) balantze bakarrik erabil daitezke ekuazio-sistema ebazteko. Izan ere, n osagaien balantzeen batura balantze totalaren berdina izango da.

Adibidea:



3.4 irudia. Gatzgabetze-instalazio baten fluxu-diagrama.

Demagun prozesuan itsasoko ura lurruntzen dela, masan 0,035eko gatz-frakzioa duena, 1.000 kg/h ur puru lortzeko. Zehaztu itsasoko zenbat ur prozesatu den, kontuan hartuta gatzaren frakzio masikoak ezin duela 0,07ko balioa gainditu hondakin gatzdunean.

Ebazpena:

Kontserbazio-legearen arabera, masa totala kontserbatzen denez,

Masa totala sarreran = masa totala irteeran

eta horrek zera esan nahi du: $F^S = F^P + F^B$

Gatza kontserbatu egiten denez,

Sarrerako gatz-masa totala = irteerako gatz-masa totala

Azkenik, ura ere kontserbatu egiten denez,

$$F^S(1 - w^S{}_{gatza}) = F^B(1 - w^B{}_{gatza}) + F^P$$

Ariketaren enuntziatutik,

$F^P = 1.000$ kg/h
$w^S{}_{gatza} = 0,035$
$w^B{}_{gatza} = 0,07$

Informazio hori izanik, aurreko ekuazioak honela bilakatzen dira:

m.balantze totala: $F^S = 1.000 + F^B$

gatzaren materia-balantzea: $F^S(0,035) = F^B(0,07)$

uraren materia-balantzea: $F^S(0,965) = F^B(0,93) + 1.000$

Bigarren ekuazioa, berriz, honela bilaka daiteke:

$$F^S=2F^B ,$$

eta, ekuazio hori, lehenengo ekuazioan ordezkatu ondoren, $F^B = 1.000$ eta $F^S = 2.000$ kg/h lortzen da. Hala, kontserbazio-legeen aplikazioari esker, zer elikadura-fluxu behar dugun lortu dugu.

Adibide horretan, zeinean bi substantzia kimikok parte hartzen duten (ura eta gatza), kontserbazio-printzipioak materia-balantzearen hiru ekuazio eman dizkigu. Ohartu hiru ekuazioren sistema hori erredundantea dela, gatzaren balantzearen ekuazioari uraren balantzearen ekuazioa gehituz lor baitaiteke materia totalaren balantzearen ekuazioa. Kontserbazio-printzipioaren araberako hiru ekuazioen sistema totalari *menpekoa* deritzo; hiru ekuazioetatik birekin osatutako edozein sistema *independentea* da, eta hirugarrena, berriz, osatzeko erabil daiteke. Balantzeen ekuazioen propietate orokorra da hori.

Oro har, sisteman S substantziak parte hartzen badute, kontserbazio-legeak materia-balantzeen S + 1 ekuazio sortuko ditu; S substantzia bakoitzerako bat, eta masa totalaren balantzerako beste bat. S + 1 ekuazioetatik, S bakarrik izango dira independenteak, beti eratu ahal izango baita S + 1 ekuazioa besteetatik abiatuta.

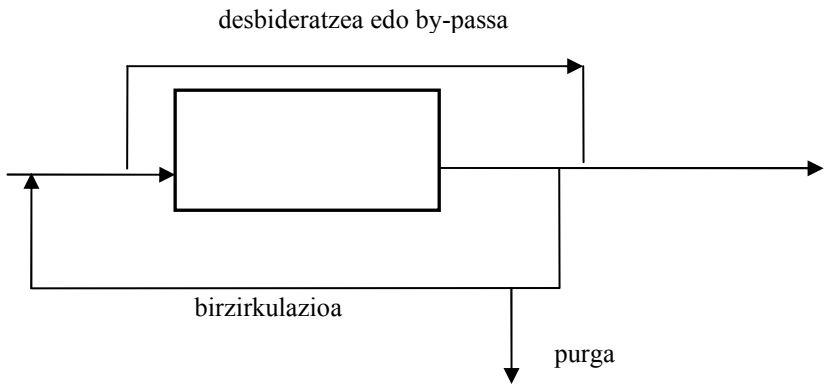
3.5. Birzirkulazioa, by-passa eta purga duten prozesuak

Prozesu kimiko askotan agertzen dira birzirkulazioa, by-passa eta purga.

Birzirkulazioa gertatzen da ondoren datorren operazio batetik irteten den korronte bat aurreragoko operazio batean erabiltzen denean. Oso ohikoa da erabili ez diren erreaktiboak aprobetxatu nahi direnean. Lehengaien kostua eta hondakinen bolumena txikitzea lortzen du, eta prozesuaren etekina handitzea. Lehengai gutxiago erabiltzeko, produktuaren ezpurutasunak gutxitzeko eta prozesuaren operazioa hobetzeko erabiltzen da.

By-passa edo desbideratzea, berriz, korronte nagusia ondoren datorren unitate batean sartu aurretik bereizi eta gero unitatetik irteten den korrontearekin elkartzen denean agertzen da. Korronte bat operazio edo ekipo batetik zer baldintzatan irteten den kontrolatzeko erabiltzen da, ekipo baten fluxu guztia tratatzea gomendagarria edo beharrezkoa ez denean.

Irteerako korronteren bat birzirkulatzen denean, batzuetan ez da osorik birzirkulatu nahi izaten, parte bat baizik; korronte horretan dagoen osagai baten kontzentrazioa mugatzeko, adibidez. Orduan, birzirkulatzen ez den korronteari purga deritzo, eta korronte hori kanporatu egiten da, prozesura itzuli gabe.



3.5 irudia. Birzirkulazioa, purga, eta desbideratzea edo by-passa

4. GAIA: ENERGIA-BALANTZEAK

4.1. Energiaren kontserbazio-legea

Energia zientzietan eta ingeniaritzan aplikazio handia duen oinarrizko kontzeptu bat da, eta, materia bezala, beraren aldaketak sistema baten *kontserbazio-lege* baten bidez adieraz daitezke. Aldiz, materia adierazteko era bakarra dagoen arren, energia forma edo mota asko daude, kontzeptu zabalagoa baita.

Izan ere, energia *lana ekoizteko ahalmena* dela esan daitekeen arren, benetan kontzeptu honek energia zinetikoa, potentziala, elastikoa, elektromagnetikoa, nuklearra, kimikoa, metabolikoa edo kalorifikoa bezalako energia formak biltzen ditu.

Energiaren kontserbazio-printzipioan, zeinak ezartzen duen *energia ez dela eratzen, ez deuseztatzen, baizik eta transformatu egiten dela soilik*, oinarrituriko lege bat ezartzeko orduan, elkarren artean transforma daitezkeen energia formak ere kontuan eduki behar dira.

Ingeniari kimiko baten zereginen adibideak dira operazio edo prozesu industrial batean gertatzen diren energia-aldaketak ezartzea edo kasu jakin batean energia-beharren kalkulua egitea. Ohiko adibideak dira destilazio-zutabe baten lurrungailuan zenbat energia behar den kalkulatzea, zenbat behar den lurrungailu batean, eta zenbat energia atera behar den bero-trukagailu batean jariatzen ari den korronte bat hozteko, eta zenbat, erreaktore kimiko batean erregimen egonkorrean gertatzen den erreakzio exotermiko batean.

Energia-balantzeak gobernatzen dituen legea aipatutako *energiaren kontserbazio-printzipioa* da, zeinak termodinamikaren lehenengo printzipioa osatzen duen.

Printzipioa aplikatzean transformazio fisiko eta kimikoak jasaten dituen sistema batean (erregimen ez egonkorrean), honako adierazpen hau idatz daiteke une jakin baterako:

(sisteman **akumulaturiko** energia kantitatea) = (sistemak kanpotik **jasotako** energia kantitatea) - (sistemak kanpora **askatutako** energia kantitatea) + (sistemaren barruan **eratutako** energia kantitatea)

edo, errazago:

$$[A] = [S] - [I] + [E] \qquad (4.1.)$$

Ekuazio horrek *energia-balantze*aren itxura eskematikoena eta orokorrena adierazten du, eta kasu konkretu bakoitzari aplika dakioke, behin sistemaren bolumena edo kasuan kasuko eremua zein den jakinda. (Joule) edo (J/kg) unitateak erabil daitezke, edo, jariatzen ari diren korronteen kasuan, denbora unitatearen erreferentzia (J/s = W).

4.2. Energia motak: energiaren ekuazio orokorra

Energia bakarra den arren, zenbait forma mota har ditzake. Energia mota batek beste energia mota baten forma har dezake, era zuzenean edo ez-zuzenean:

- Energia mekanikoa: mugimenduan dagoen gorputz batek akumulaturiko energia zinetikoa, energia potentziala eta elastikoa.

- Energia elektromagnetikoa: eremu elektrostatiko eta magnetikoei eta korronte elektrikoari dagokiena.
- Barne-energia edo energia termikoa: gorputzen oinarrizko partikulen (molekulak, atomoak, partikula azpiatomikoak) barne-energia potentziala eta zinetikoa kontuan hartzen dituena.

Energia mota horietako bakoitzak adierazpen matematiko bat du, eta esperimentalki neur daitezkeen aldagaien funtzioan adierazi behar dira.

Hala, *energia potentziala* —hau da, gorputz material batek bere posizioaren funtzioan grabitazio-eremuan duen energia— honako hau izango da m (kg/s) emari masikoarekin zirkulatzen duen jariakin masari erreferentzia eginez:

$$\Phi = mgz \qquad (4.2.)$$

z erreferentziazko mailarekiko (energia potentzial nulua egokitzen zaio) altuera eta g grabitatearen azelerazioa izanik.

Energia zinetikoa mugimenduan dagoen gorputz material batek bere abiaduraren funtzioan duen energia da. m emari masikoarekin (kg/s) zirkulatzen duen jariakin bati sekzio jakin batean dagokion energia zinetikoa hau da:

$$K = \frac{1}{2}mv^2 \qquad (4.3.)$$

v izanik jariakinaren abiadura, aintzat hartzen den zeharkako sekzioan.

Gorputz baten barne-energia gorputza osatzen duten oinarrizko partikulei (molekulak, atomoak eta partikula azpiatomikoak) loturiko energia potentzial eta zinetikoen baturari dagokio.

Bestalde, *beroa* eta *lana* zirkulazioan edo mugimenduan dauden energia formatzat hartu behar dira, sistema bati gehitzen zaion beroa edo lana sistemaren energia-edukia (energia potentziala, energia zinetikoa, barne-energia) handitzeko erak izanik. Beroa tenperatura-diferentzia baten ondoriozko energia da. Lana, berriz, espazio bat zeharkatzean erresistentzia bat gainditzen duten indar mekanikoen akzioaren ondoriozko energia da.

Beroa gune berotik hotzera transmititzen da beti, indar eragilea tenperatura gradientea izanik. Lana interes praktiko handiko energia forma bat da, eta sistema determinatu batean ekoizten edo kontsumitzen denean bakarrik du zentzua, ezin da lan-edukia dagoenik esan.

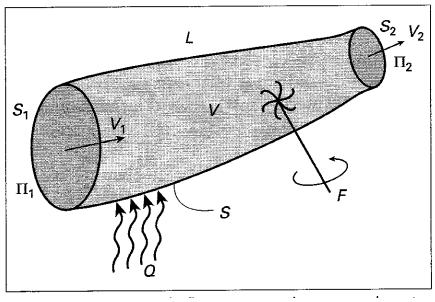
Era orokor batean, sistema batek energia trukatu dezake inguruarekin, arrazoi hauek direla eta:

- Materia-transferentzia: materiak energia kantitate bat loturik daramanez, materiaren transferentziak beti ingurunearekiko energia-trukatze bat dakar.
- Energiaren transferentzia: sistemaren eta ingurunearen artean tenperatura-diferentziak daudenean beti, gune beroenetik hotzenera beroaren fluxu bat gertatuko da espontaneoki, eta, horregatik, baita sistemaren eta ingurunearen arteko energia-trukatze bat ere.
- Indar mekanikoen lana: sistema baten gain eragiten duten indar mekanikoek lan bat egiten dutenean, sistema horretara energia transferitzen da lana sistemaren gain egiten bada, edo sistematik ingurunera energia transferitzen da, lana sistemak egiten badu.

Energiaren ekuazio orokorra

Energiaren kontserbazioaren ekuazio orokorra zuzenean ondoriozta daiteke (4.1.) adierazpen orokorra aplikatuz.

4.1. irudian erakusten den fluxu-sisteman, materiari loturiko bi energia formak aintzat hartu beharko dira: energia potentziala eta energia zinetikoa (barne-energia). Gainera, aintzat hartu den sistemaren ezaugarriak kontuan izanda, sistemak energia trukatu ahal izango du ingurunearekin, gainazalaren mugen —S_1, S_2 eta S— zeharkako bero-fluxu baten bidez, presio-indarrek S_1 eta S_2 gainazalen gain egindako lanaren bidez edo makinak (ponpak edo turbinak, konpresoreak, etab.) egindako lanaren bidez.



4.1. irudia. Sekzio aldakorreko hoditeria baten fluxu-sistema

Energia totalaren kontserbazioaren ekuazio makroskopikoa lortzen da:

$$\frac{d}{dt}(\Phi_T + E_T + K_T) = [(\phi_1 + e_1 + k_1)\rho_1 Q_{v1} - (\phi_2 + e_2 + k_2)\rho_2 Q_{v2}] + Q + [P_1 Q_{v1} - P_2 Q_{v2} + W] \qquad (4.4.)$$

non ϕ-k, e-k eta k-k batez besteko energia potentziala, barne-energia eta energia zinetiko espezifikoak (J/kg) adierazten dituzten, hurrenez hurren, hoditeriaren edozein zeharkako sekziotan; Φ_T-k, E_T-k eta K_T-k sistemako jariakinaren energia totalak adierazten dituzten; Q-k hoditeriaren S gainazalean zehar ingurunetik jariakinari emandako beroa adierazten duen; Q_v-k, berriz, fluxu bolumetrikoa; ρ-k, jariakinaren dentsitatea; P-k haren presioa, eta W-k, jariakinaren eta makinaren artean trukatutako lana (positiboa, ponpa edo konpresore bat balitz, eta negatiboa, turbina bat balitz).

Ekuazio hori, zeinean termino guztiak wattetan adierazita dauden (J/s), sinplifikatu egin daiteke, emari masikoaren definizioa erabilita ($m = \rho.Q_v$), erregimen egonkorrean:

$$m[(\phi_1 + e_1 + k_1) - (\phi_2 + e_2 + k_2)] + Q + \left[m\left(\frac{P_1}{\rho_1} - \frac{P_2}{\rho_2}\right) + W \right] = 0 \qquad (4.5.)$$

Energia zinetikoaren eta potentzialaren definizioak kontuan hartuta (4.2. eta 4.3 ekuazioak) eta ekuazioaren termino guztiak m emari masikoaz zatituz, honako ekuazio hau lortzen da:

$$g(z_1 - z_2) + (e_1 - e_2) + \frac{1}{2}(v_1^2 - v_2^2) + Q + \left(\frac{P_1}{\rho_1} - \frac{P_2}{\rho_2}\right) + W = 0 \qquad \text{(J/kg)} \qquad (4.6.)$$

zeina sistema irekietarako termodinamikaren lehenengo printzipioarekin bat datorren, eta zeinean termino guztiak (beraz, baita Q eta W ere) J/kg-tan adierazita datozen.

Ekuazio hori entalpiaren funtzioan ere adieraz daiteke, entalpia barne-energiarekin erlazionatuta dagoen aldagai termodinamiko bat den heinean:

$$H = e + P/\rho \qquad \text{(J/kg)} \qquad (4.7.)$$

Eta, beraz, lehengo adierazpena era honetan geratzen da:

$$g(z_1 - z_2) + (H_1 - H_2) + \frac{1}{2}\left(v_1^{\,2} - v_2^{\,2}\right) + Q + W = 0 \qquad \text{(J/kg)} \qquad (4.8.)$$

Energiaren kontserbazioaren ekuazioaren adierazpen berri horrek adierazten du, egoera egonkorrean, energia potentzialaren, entalpiaren eta energia zinetikoaren aldaketak, lan eta beroaren gehikuntzekin (ekoiztuak edo kontsumituak) batera bata bestearekin konpentsatu egin behar direla eta haien guztien batura zero dela. Energia mota jakin bat irabazi edo galdu egin daiteke, edo energia mota bat beste bat bihur daiteke, baina sistemaren energia-eduki totala ez da aldatzen, aldaketa guztien batura garbia zero baita.

Edo, beste era batean adierazita: $\Delta E_c + \Delta E_p + \Delta H = Q + W$

4.3. Balantze entalpikoak

Industria kimikoaren operazio eta prozesu askotan, maiz gertatzen da egoera egonkorrean energia potentzialaren eta zinetikoaren aldaketak ia hautemanezinak direla, (4.8.) ekuazioaren beste terminoekin konparatuta. Gainera, makinarik ez badago, ekuazioa honela murrizten da:

$$H_2 - H_1 = Q \qquad (4.9.)$$

balantze entalpikoaren adierazle dena.

Entalpiaren balio absolutuak kalkulatu ezin direnez, ekuazio hori aplikatzeko, erreferentziazko egoera bat ezarri behar da. Erreferentziazko egoera da substantzia guztien elementu askeei dagokiena (konbinatu gabe), erreferentziazko presio eta tenperatura batean.

Entalpiak kalkulatzea

Entalpia adierazten duen funtzio termodinamikoa masa unitateko adierazten denean (entalpia espezifikoa), honako ekuazio honen bidez adierazten da:

$$H = e + P.v = e + P/\rho \qquad \text{(J/kg)}$$

v bolumen espezifikoa eta ρ dentsitatea izanik.

Substantzia baten entalpia substantzia horren konposizio kimikoaren, agregazio-egoeraren (solido-, likido- edo gas-egoera) eta tenperaturaren menpekoa eta ia presioarekiko independentea da. Transformazio batean tenperatura, konposizioa edo egoera fisikoa aldatzen ez bada, entalpiaren aldaketa nulutzat jo daiteke.

Termodinamikaren arabera, entalpia egoera-ekuaziotzat har daiteke, eta horrek esan nahi du entalpiaren aldaketa hasierako eta bukaerako egoeren menpekoa dela transformazio batean, eta ez ibilbidearen menpekoa.

Entalpia espezifikoaren aldaketa presioarekin hautemanezina dela kontuan hartuz, ekuazio honen bidez kalkula daiteke entalpiaren aldaketa konposatu puru baterako, erreferentziazko tenperatura batekiko:

$$\Delta H = \Delta H_f^{Tref} + \int_{Tref}^{T} C_p dT = H_f^{Tref} + \bar{c}_p (T - T_{ref}) \qquad (4.10.)$$

non ΔH_f^{Tref} konposatuaren formazio-entalpia den, konposatuaren osatze-elementuetatik abiatuta (erreferentziazko T^{ref} tenperaturan), eta $\bar{c}_p$, berriz, konposatuaren batez besteko bero espezifikoa den.

Adierazpen hori zehazki betetzen da presio konstanteko transformazioetan eta gas ideal baten edozein transformaziotan, baina soilik hurbilketa bat da gas errealen, likidoen eta solidoen presio ez-konstanteko transformazioetan.

Substantziaren agregazio-egoera erreferentziazko egoeran aintzat hartutakoaz bestelakoa bada, goiko ekuazioa era honetan aplikatuko da:

$$\Delta H = \Delta H_f^{Tref} + \bar{c}_{pa}(T' - T_{ref}) + \lambda^{T'}_{ab} + \bar{c}_{pb}(T - T') \qquad (4.11.)$$

non T' den a → b egoera-aldaketa gertatzen deneko tenperatura, eta λ_{ab} den egoera-aldaketa horren bero sorra.

c osagai dituen nahaste baten entalpia honela adieraz daiteke:

$$H = \sum_{i=1}^{c} \frac{\rho_i}{\rho} H_i \qquad \text{edo}$$

$$H = \sum_{i=1}^{c} \frac{\rho_i}{\rho} H_{fi}^{Tref} + \sum_{i=1}^{c} \frac{\rho_i}{\rho} \bar{c}_{pi}(T - T_{ref}) \qquad (4.12.)$$

non ρ_i/ρ den i osagai bakoitzaren frakzio masikoa, ΔH_i den i osagai bakoitzaren entalpiaren aldaketa, eta $\bar{c}_{p_i}$ den i osagai bakoitzaren batez besteko bero espezifikoa, eta egoera-aldaketarik ez dagoela kontuan hartu den, adierazpena gehiago sinplifikatzeko. Egoera-aldaketarik egon izan balitz, kontuan eduki beharko litzateke.

Orain, balantze entalpikoa garatu daiteke, nahaste baten entalpiaren ekuazioa hasierako (1) eta bukaerako (2) baldintzetara aplikatuz:

$$H_2 - H_1 = Q$$

$$\sum_{i=1}^{c} \frac{\rho_{i2}}{\rho_2} \bar{c}_{pi}(T_2 - T_{ref}) - \sum_{i=1}^{c} \frac{\rho_{i1}}{\rho_1} \bar{c}_{p_i}(T_1 - T_{ref}) + \sum_{i=1}^{c} \frac{\rho_{i2}}{\rho_2} H_{fi}^{Tref} - \sum_{i=1}^{c} \frac{\rho_{i1}}{\rho_1} H_{fi}^{Tref} = Q \qquad \text{(J/kg)} \qquad (4.13.)$$

Lehenengo bi terminoek bero sentikorren diferentzia adierazten dute, eta hirugarrenak eta laugarrenak, erreakzio kimikoen entalpia.

Era sinplifikatuago batean:

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 + \Sigma \Delta H_R^{Tref} = Q \qquad (4.14.)$$

Erreferentziazko tenperaturari dagokionez, korronte bakoitzean dagoen tenperatura baxuenaren berdina edo txikiagoa hartzen da, bero sentikorren kalkuluan balio negatiborik ez erabiltzeko. Erreakzio kimikoa duten sistemetan, 298 K hartzen da erreferentzia moduan, erreakzio-entalpiak (formazio-entalpiak) tenperatura horretan biltzen baitira tauletan, erreakzio-entalpia normal edo estandar gisa. Agregazio-egoera aldatzen duten substantzietan, entalpia-maila baxuenari dagokiona hartzen da erreferentzia-egoeratzat (oro har, solidoa < likidoa < gasa).

Bero sorra
Substantzia baten agregazio-egoeran aldaketaren bat izaten denean, energiaren absortzio edo askatze bat gertatzen da, bero eran, tenperaturan aldaketarik eragin gabe. Aldaketa horretan substantzia baten masa unitateko xurgaturiko edo askaturiko bero kantitateari (tenperatura eta presio konstantean) bero sor deritzo.

Molekuletan nahastearen gehikuntza bat eragiten duen agregazio-egoeraren edozein aldaketak energiaren absortzio bat dakar, eta, aldaketak antolamendu handiago batera badarama, energia askatzen da. Lehenengo motako aldaketen adibide moduan, fusioa, lurrunketa eta sublimazioa aipa daitezke, eta, bigarren motakoetan, solidotzea eta kondentsazioa.

Bero sentikorra
Sistema baten berotze-ahalmena da sistemaren tenperatura gradu bat igotzeko behar den bero kantitatea:

$$C = \frac{dQ}{dT}$$

Bero sentikorrak kalkulatzeko, bero espezifikoak behar dira presio konstantean, substantziaren izaeraren, agregazio-egoeraren eta tenperaturaren funtzio direnak, eta ez presioaren funtzioa txikia denean. Beraz, presio konstantean, prozesu kimiko industrial gehienak gertatzen diren eran, honako bero hau behar da m_i masa bat T_1-tik T_2-ra berotzeko:

$$Q_{si} = m_i \int_{T_1}^{T_2} c_{pi} dT$$

betiere, $T_1 \rightarrow T_2$ tartean substantziaren agregazio-egoeraren aldaketarik gertatzen ez denean.

Tenperaturaren aldaketak oso handiak ez badira, bero espezifikoen batez besteko balioak har daitezke tenperatura-tarte horietarako.

$$Q_{si} = m_i \bar{c}_{pi} (T_2 - T_1)$$

Adibidea:

Kalkulatu errekuntza-labe batetik irteten den gas-korronte baten entalpia, presio atmosferikoan eta 623 K-eko tenperaturan dagoena, eta konposizio hau duena: % 10 CO_2, % 5 O_2, % 73 N_2 eta % 12 H_2O.

Ebazpena:

Lehenengo, erreferentzia-egoera bat ezarri behar da. Honako erreferentzia-egoera hau hartuko da aintzat: substantzia konbinatuak, ura egoera-likidoan, presio atmosferikoa eta 298 K-eko tenperatura.

$$H = \sum_{i=1}^{c} \frac{\rho_i}{\rho} H_{fi}^{Tref} + \sum_{i=1}^{c} \frac{\rho_i}{\rho} \bar{c}_{pi} (T - T_{ref})$$

ekuazioa aplikatu ahal izango da mol unitatetan, baina ez da lehenengo terminoa aplikatuko (formazio-beroei dagokiena), beren elementuetatik abiatuta dagoeneko konbinaturik dauden substantziak hartu baitira erreferentziatzat (ohikoa den bezala):

$$H = \sum_{i=1}^{c} \frac{c_i}{c} \bar{c}_{pi} (T - T_{ref})$$

Ekuazio hori aplikatuko da egoera-aldaketarik jasaten ez duten nahasteen konposatuetarako; bestalde, urak egoera-aldaketa jasaten duenez, bero sorra ere kontuan eduki beharko da.

Bibliografiatik batez besteko bero espezifiko molarren balio hauek hartuz, presio konstantean (J/mol.K), tarte hauetan:

$c_p(CO_2) = 43$
$c_p(O_2) = 31$
$c_p(N_2) = 30$ (298 - 623 K)
$c_p(H_2O,l) = 75$ (298 - 623 K)
$c_p(H_2O,v) = 35$ (373 - 623 K)

eta, uraren lurruntze-bero molar gisa, honako hau: r = 40,62 kJ/mol

Konposatu bakoitzaren entalpiak banaka kalkula daitezke:

$H_{CO2} = 43(623 - 298) = 13.975$ J/mol
$H_{O2} = 31(623 - 298) = 10.075$ J/mol
$H_{N2} = 30(623 - 298) = 9.750$ J/mol
$H_{H2O} = 75(373 - 298) + 40.620 + 35(623 - 373) = 54.995$ J/mol

eta, kalkulu horietatik abiatuta, hona hemen nahaste gaseosoaren entalpia, osagai bakoitzaren frakzio molarra kontuan hartuz:

$$H = 0,1(13975) + 0,05(10075) + 0.73(9750) + 0.12(54995) = 15.618 \text{ J/mol}$$

Erreakzio-entalpiak

Erreakzio kimiko guztiak entalpiaren aldaketarekin batera gertatzen dira, eta, beraz, energia-trukatzen da ingurunearekin. Erreakzio kimiko bat presio konstantean gertatzen denean —kasurik gehienetan gertatzen den moduan—, energiaren absortzioa edo askatzea gertatzen da, eta entalpiaren aldaketaren berdina da magnitudeari dagokionez.

Adierazi dugun moduan, erreakzio-produktuen eta erreakzionatzaileen formazio-entalpien baturaren diferentzia moduan kalkulatzen da erreakzio kimiko baten *erreakzio-entalpia*, presio eta tenperatura konstante batean:

$$\Delta H_R^{Tref} = \Sigma H_{f,p}^{Tref} - \Sigma H_{f,r}^{Tref} \qquad (4.15.)$$

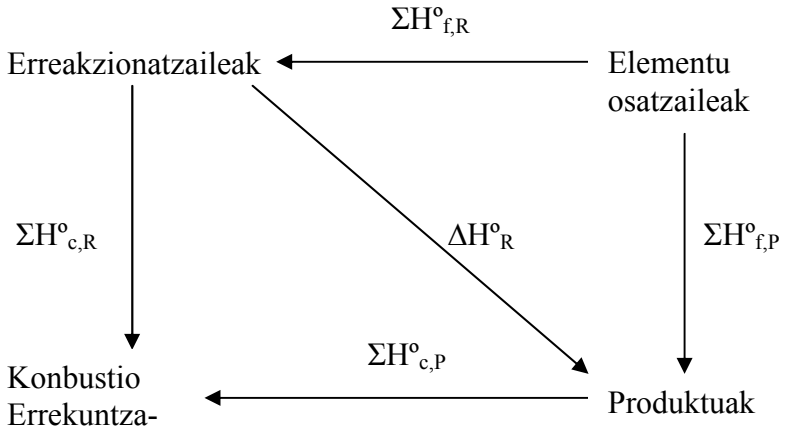
edo, bestela, baita erreakzionatzaileen eta erreakzio-produktuen errekuntza-entalpien baturaren diferentzia moduan ere:

$$\Delta H_R^{Tref} = \Sigma H_{c,r}^{Tref} - \Sigma H_{c,p}^{Tref} \qquad (4.16.)$$

Entalpiaren aldaketa negatiboa denean, erreakzioa exotermikoa da, hau da, beroa askatzen da. Alderantziz, aldaketa positiboa denean, erreakzioa endotermikoa da, hau da, beroa absorbatzen da. Erreakzio-entalpiari erreakzio-entalpia normala edo estandarra deritzo 1 atm-ko presioan eta 298 K-eko tenperaturan gertatzen denean, eta haren balioak bibliografian bildurik daude. Ildo horretan, bi ekuazioen arabera, zera dugu:

$$\Delta H_R^{o} = - \Sigma H_{f,r}^{o} + \Sigma H_{f,p}^{o} + = \Sigma H_{c,r}^{o} - \Sigma H_{c,p}^{o} \qquad (4.17.)$$

f eta c azpiindizeek formazioa eta errekuntza adierazten dute hurrenez hurren, eta r eta p azpiindizeek, berriz, erreakzionatzaileak eta produktuak. ^{o} goiindizeak egoera normala edo estandarra adierazten du.

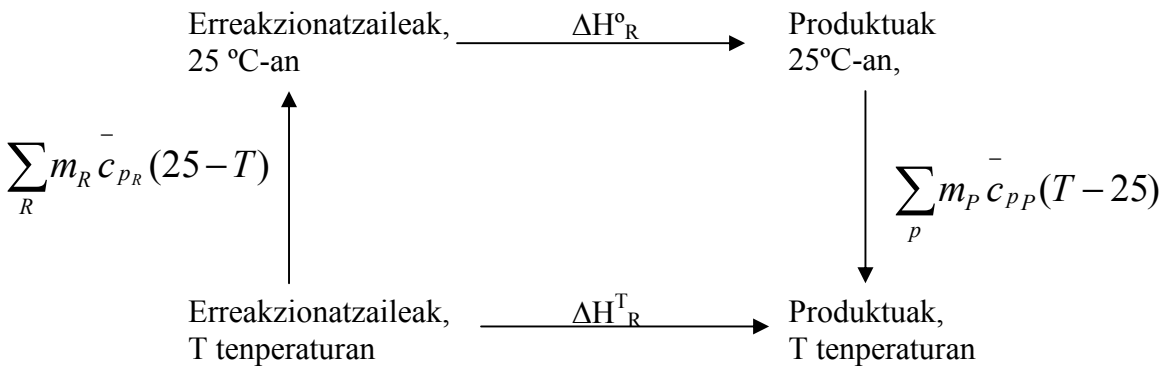


4.2. irudia. Erreakzio-entalpia normala edo estandarra kalkulatzeko eskema

Erreakzio-entalpia edozein T tenperaturatan kalkulatzean (erreferentziazko tenperaturaz bestelakoa dena), 4.3. irudiko eskemaren arabera, zera ondorioztatzen da:

$$\Delta H_R^{T} = \sum_R m_R \bar{c}_{pR}(25 - T) + \Delta H_R^{o} + \sum_P m_p \bar{c}_{pP}(T - 25) \qquad (4.18)$$

T goiindizeak erreakzio-tenperatura adierazten du hor; $\sum_R$ eta $\sum_P$ batugaiak erreakzionatzaile eta produktu guztietara hedatzen dira, eta batez besteko bero espezifikoak hartzen dira dagozkien tenperatura-tarteetarako.



4.3. irudia. Erreakzio-entalpiaren tenperaturarekiko aldaketaren kalkulua (P konstantean)

Dena den, sistema jakin batean erreakzio kimikoak gertatzen direnean, beti gomendagarria izango da erreferentzia moduan 25 ºC-ko tenperatura hartzea, balantze entalpiko bat planteatzeko.

Erreakzio-entalpia, presio moderatuan, tenperaturaren funtzioa da bakarrik, presioak ez baitu gas idealen entalpian eragiten, eta ia ez du eraginik solidoen, likidoen eta gas errealen entalpian.

Adibidea:

Kalkulatu erreakzio honen entalpia-aldaketa (etilenoaren hidratazioz etanola lortzean datza erreakzioa), fase gaseosoan, presio atmosferikoan eta 400K-ean.

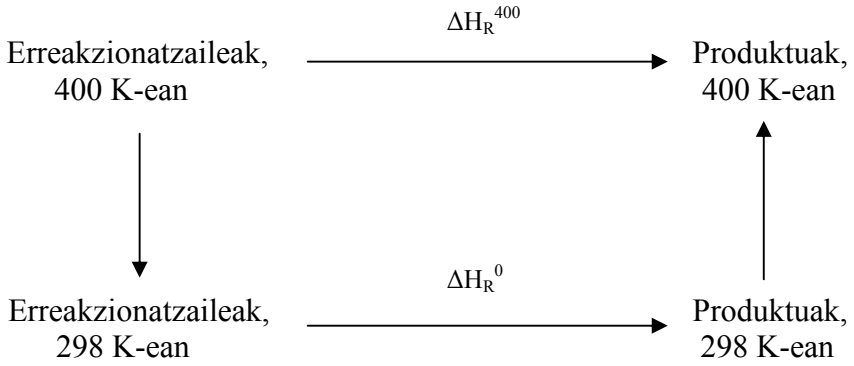
C_2H_4 (g) + H_2O (g) →C_2H_5OH (g)

Lehenengo, erreakzio-entalpia estandarra kalkulatuko dugu, formazio-entalpiaren balioetatik abiatuta. Osagai bakoitzerako balioak (298 K-ean) bibliografiatik lortu dira:

ΔH_f^o C_2H_4(g) = 52,3 kJ/mol
ΔH_f^o H_2O(g) = -241,6 kJ/mol
ΔH_f^o C_5H_5OH(g) = -235,1 kJ/mol
ΔH_f^o H_2O(l) = -285,6 kJ/mol

$\Delta H_R^\circ = \Sigma H_{f,p}^\circ - \Sigma H_{f,r}^\circ = \Sigma H_{c,r}^\circ - \Sigma H_{c,p}^\circ$ ekuazioa aplikatuz, ΔH_R^0 = -235.1-[52.3 + (-241.6)] = -45.8 kJ/mol

4.3. irudiaren eskema aplikatuz, zera izango dugu:



$$\Delta H_R^{400} = 1.\left(\bar{c}_{p(C2H4(g))} + \bar{c}_{p(H2O(g))}\right)(298-400) + \Delta H_R^{0} + 1.\bar{c}_{p(C2H5OH(g))}(400-298)$$

eta, batez besteko bero espezifiko molarren balioak (tenperatura-tarte honetarako bibliografian aurkituak) presio konstantean ordezkatuz, zera lortzen da:

$$\Delta H_R^{400} = (53 + 35)(298 - 400) - 45.800 + 84(400 - 298) = - 46.208 \text{ J/mol}$$

Erreferentzia-egoera moduan ur likidoa hartu izan bagenu lurrunaren ordez, ur likidoaren formazio beroa erabili beharko genuke erreakzioaren entalpia estandarra kalkulatzeko:

$$\Delta H_R^{\circ} = -235,1 - (52,3 + (-285,6)) = - 1,8 \text{ J/mol}$$

Balio hori aurrekoarekin konparatzen badugu, ikusiko dugu (-45.8 J/mol) erreakzio-entalpia nabarmen txikitzen dela balio absolutuan, erreakzioan ekoitzitako ia energia totala ura lurruntzeko erabiltzen baita.

Aplikazioak:

Energia-balantzeak sistema itxietan

Operazio edo prozesu bat sistema itxitzat hartzen da sistemaren mugetan zehar masa-transferentziarik ez dagoenean energia-balantzea aplikatzen den denbora-tartean. Alegia, operazio ez-jarraituak (karga- eta deskarga-epeak kenduta), sistema itxitzat hartu behar dira, eta operazio erdi jarraituak eta jarraituak, berriz, sistema irekitzat.

Sistema itxi batean, sarrerako eta irteerako korronte materialik ez dagoenean eta bereizten ez denean korronte horiek sarrerako zer sekziotik sartzen diren eta irteerako zer sekziotik irteten diren, (4.4.) ekuazioa era honetan murrizten da:

$$E_f - E_i = Q+W \qquad \text{edo} \qquad \Delta E = Q + W$$

E_i-k eta E_f-k sistema itxiaren barne-energia adierazten dute; hasierako eta bukaerako momentuetan, hurrenez hurren.

Energia-balantzeak sistema irekietan, erregimen egonkorrean

Operazio edo prozesu bat sistema irekitzat hartzen da sistemaren mugetan zehar materia-transferentzia dagoenean. Alegia, definizioz, operazio jarraituak eta erdi jarraituak sistema irekitzat hartu behar dira.

Ingeniaritza kimikoko operazio eta prozesu gehienak jarraituak dira, eta erregimen egonkorrean lan egiten dute. 4.5., 4.6., 4.8., 4.9. eta 4.14. ekuazioak aplikatuko dira, kasuaren arabera.

Sistema horietan, halaber, (4.1.) ekuazio orokorragoa ere aplikagarria izango da, eta energiaren akumulazioaren lehenengo terminoa nulu bilakatzen da sisteman:

[S] + [E] = [I]
(energia-sarrera) (erreakzio kimikoetan energia eratzea) (energia-irteera)

Sarrera terminoak kontuan hartzen ditu sarrerako korronte guztiei loturiko energia totalaren (zinetikoa, potentziala eta barne-energia) transferentzia eta sistemara bero eta lan eran transferitzen den energia. Irteerako terminoak irteerako korronteei loturiko energiari egiten dio erreferentzia, eta baita sistemak bero eta lan eran transferitutakoari ere.

Energia-balantzearen aplikazioa erreakzio kimikorik gabeko operazioetan

Industria kimikoaren oinarrizko operazio fisikoak (errektifikazioa, absortzioa, lehorketa, lurrunketa, beroa trukatzea, iragazketa, etab.) erreakzio kimikorik gabe gauzatzen dira. Kasu horietan, (4.8.) ekuazioa aplikatuko da, eta formazio beroak edo erreakzio kimikoaren entalpiak kontuan hartu gabe kalkulatuko dira entalpiak. Energia zinetikoaren eta potentzialaren terminoak hautemanezinak badira besteen aurrean, (4.9.) balantze entalpikoa izango da aplikagarri (W = 0 dela kontuan hartuta).

Energia-balantzearen aplikazioa erreakzio kimikoa duen operazio batean

Oro har, energia potentzialaren eta zinetikoaren aldaketak ia hautemanezinak dira erreaktore kimikoetan, eta, beraz, (4.9.) edo (4.14.) ekuazioak dira energia balantzeen oinarria, kasuan kasuko erreferentzia-egoeraren arabera. Balantze entalpikoak erraztasun handiagoz planteatzeko, gomendagarria da (4.14.) ekuazioa erabiltzea, non elementu konbinatuak hartzen diren erreferentzia-egoeratzat; ondorioz, erreakzio kimikoetan eraturiko energia esplizituki azaltzen da.

Kasurik gehienetan, erreaktore kimikoek baldintza isotermoetan lan egiten dute; beraz, erreakzioa exotermikoa bada ($\Delta H_R < 0$), beharrezkoa da beroa eliminatzea ($Q < 0$), operazio-ezaugarriak mantentzeko, eta, alderantziz, endotermikoa denean ($\Delta H_R > 0$), beharrezkoa da beroa ematea ($Q > 0$).

(4.14.) ekuazioaren arabera, erreaktorea adiabatikoa bada erreakzio kimikoan eraturiko energia guztia erreakzio-produktuen entalpia erreakzionatzaileen entalpia edukiarekiko aldatzean, erabiliko litzateke:

$$\Delta H_2 + \Sigma \Delta H_R^{Tref} = \Delta H_1 \qquad (4.19)$$

5. GAIA: OPERAZIO UNITARIOEN OINARRIAK INGENIERITZA KIMIKOAN

Industria kimikoko oinarrizko ia operazio guztiak —fisikoak nahiz kimikoak— jariakinak eta solidoak erabiliz egiten dira: jariakinak eta solidoak bultzatu, nahasi, berotu, hoztu, banatu, kontzentratu edo erreakzionarazi egin behar dira, hain zuzen. Oro har, jarduerak fase bakar batean —likidoa edo gaseosoa— edo nahasezinak diren bi faseren arteko kontaktuaren bidez gauzatzen dira.

Operazio-aukera zabala den arren, kontzeptu-ikuspuntutik, gertatzen diren transformazioak oinarrizko hiru *propietate estentsibo*etako baten edo hainbaten garraio gisa uler daitezke (fase bakar baten edo bi faseren artekoa: *mugimendu kantitatea*, *energia* eta *materia*.

n masako sistema batek abiadura (v) gehitzen du, eta, beraz, sistema horren mugimendu kantitatea (p = n.v) gehitzen du, baldin eta soilik baldin berarengan indar batek eragiten badu; alderantziz, n masako sistema batek abiadura eta, beraz, mugimendu kantitatea, txikitzen du, baldin eta soilik baldin beste sistema baten gainean indar bat eragiten badu. Horrenbestez, indarra eta mugimendu kantitatea elkarren artean lotuta dauden bi magnitude bektorial dira.

Operazioak egiteko instalazioak diseinatzean, hiru propietate estentsiboen garraioa zer abiaduratan gauzatzen den jakin behar da; oro har, propietatearen fluxu moduan adierazita:

$$\text{Propietatearen fluxua} = \frac{\text{propietate estentsiboaren kantitatea}}{\text{denbora} \times \text{gainazala}}$$

Propietatearen fluxua jariakinen barnean edo jariakinen eta solidoen artean gertatzen da, propietate estentsiboaren kontzentrazioaren diferentzien ondorioz —propietatearen kontzentrazioaren gradienteak— edo garraio masikoaren ondorioz.

Propietate estentsiboaren kontzentrazioaren diferentzia bat (propietatearen kontzentrazioaren gradientea) da propietatearen garraioaren indar eragilea. Propietatearen kontzentrazioaren diferentziak jariakinak zirkulatzen ez duenean ere gerta daitezke.

Jariakinaren *desplazamendu masiko*aren eraginez ere gertatzen da propietatearen garraioa, kontzentrazioaren gradienteak izan edo ez. Jariakinaren mugimenduaren ondorioz gertatzen da, abiadura finitu batekin. Jariakina geldi badago, garraio masikoa zero da.

Hiru propietateen garraioan, era berean, bi egoera suerta daitezke jariakinaren zirkulazio-erregimenaren arabera: laminarra edo turbulentua.

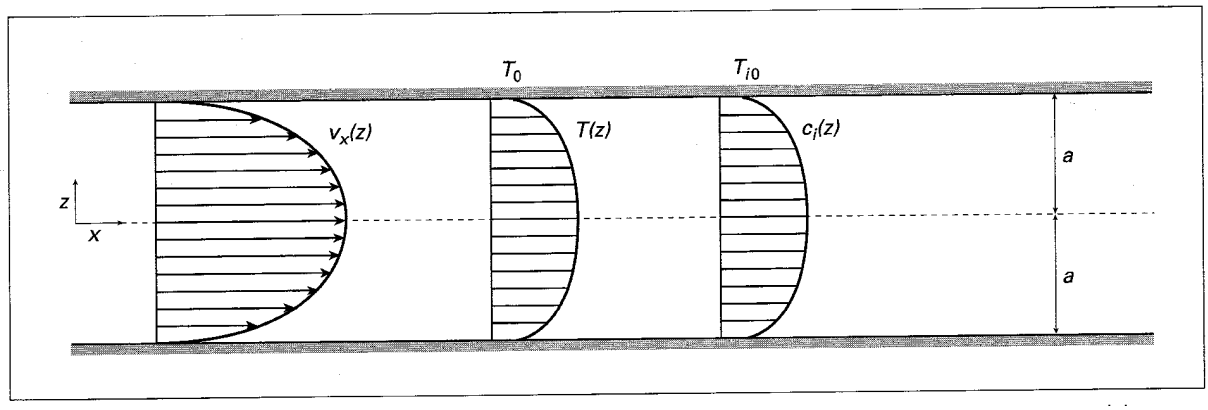
- Garraio molekularra: molekula indibidualen desplazamenduan oinarritua. Beraren azterketa teorikoki egin daiteke, soluzio analitikoa duten ekuazioekin. Geldi dauden jariakinetan edo erregimen laminarrean zirkulatzen duten jariakinetan gauzatzen da.
- Garraio turbulentua: molekula taldeen desplazamenduan oinarritua. Turbulentzia edo zurrunbiloa ezezaguna izaten denez, ez da teorikoki aztertzen, eta, beraz, enpirikoki egiten da azterketa. Garraio turbulentua erregimen turbulentuan zirkulatzen duten jariakinetan gauzatzen da. Lortzen diren ekuazioak, soluzio analitikorik ez dutenez, garraio-koefizienteak deritzon parametro enpiriko batzuk sartuz aplikatzen dira.

Ingeniaritza kimikoaren interesa jariakinen mugimendu kopuruan, energian eta materiaren garraioan biltzen da, eta solidoetan zehar energia-garraioa (beroaren kondukzioa) bakarrik da interesgarria.

5.1. Garraio molekularraren eta garraio turbulentuaren mekanismoak

Demagun bi osagai dituen jariakin baten zirkulazioa dugula, erregimen egonkorrean jariatzen duena bi plaka paraleloren artean, x norabidean. Demagun plakak jariakinaren tenperatura baino baxuagoa den T_o tenperaturan daudela eta isomerizazio-erreakzio bat gertatzen dela beren gain, i osagaia j osagai bihurtzen duena.

Egoera horretan, jariakinaren abiadura (v_x), tenperatura (T) eta i osagaiaren kontzentrazioa (c_i) maximoak izango dira plaketatik distantzia berera dagoen plano zentralean, eta gradualki txikituz doaz plaketarantz egin heinean. Beraz, abiaduraren, tenperaturaren eta kontzentrazioaren profilak ezarriko dira, 5.1. irudian adierazitakoen antzekoak.



5.1. irudia. Abiaduraren, tenperaturaren eta kontzentrazioaren profilak, plaka paraleloen arteko jariakin baten zirkulazioan

x norabideko jariakinaren garraio masikotik bereiz, z norabidean hiru propietate estentsiboen garraioa gertatuko da, mugimendu kantitatearen, energiaren eta materiaren (i osagaia) gradienteak direla eta. Behatzen bada, gradiente horiek —dv_x/dz, dT/dz, dc_i/dz deribatuekin bat datozenak— maximoak izango dira pareten kontaktuan (z = a), eta nuluak, berriz, erdigunean (z = 0).

5.2. Ekuazio zinetikoak garraio molekularrean: Newton-en, Fourier-en eta Fick-en legeak

Geldi dauden jariakinetan edo erregimen laminarrean zirkulatzen dutenetan, oinarrizko hiru propietate estentsiboak (mugimendu kantitatea, energia eta materia) molekula indibidualen desplazamenduaren ondorioz garraiatzen dira, garraio molekularraren mekanismoaren arabera.

Ekuazio zinetikoek edo garraioaren abiaduraren ekuazioek propietate estentsibo bakoitzaren fluxuak adierazten dituzte, propietatearen kontzentrazioaren gradientearen funtzioan eta jariakinaren propietate bereizgarri baten funtzioan: *biskositatea*, mugimendu kantitatearen garraioan; *bero-eroankortasuna*, energiaren garraioan, eta *difusibitatea*, materiaren garraioan.

Ondoren, hiru ekuazio zinetikoak adieraziko ditugu, honako forma orokor komun hau dutenak:

$$\text{Propietatearen fluxua} = \frac{\text{indar eragilea}}{\text{garraioarekiko erresistentzia}}$$

edo $$\Gamma = \frac{\Delta\Pi}{R} \qquad (5.1.)$$

$\Delta\Pi$ indar eragilea izanik, propietate estentsiboaren kontzentrazio-diferentzia gisa adierazita. Materiaren garraioaren kasuan ($\Delta\Pi$), garraiatzen ari den osagaiaren kontzentrazio-diferentzia (R), garraio horri kontrajartzen zaion erresistentzia, eta Γ materiaren ondoriozko emaria; (denbora unitateko garraiaturiko osagai kantitatea) izango lirateke.

Adierazpen horren arabera, fluxua maximoa izango da indar eragilea maximoa denean, eta txikiagotuz joango da hura txikitzean, orekan zero egin arte (egoera horretan, dagoeneko ez da indar eragilerik izango).

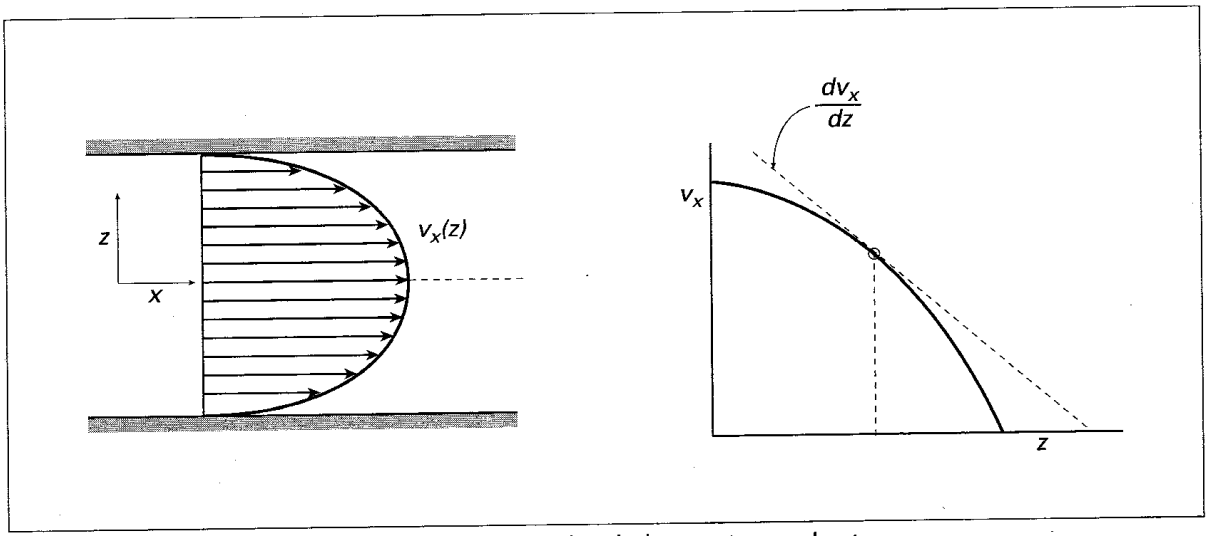
Newtonen legea

Jariakin-lamina paraleloen arteko mugimendu kantitatearen garraioak 5.2. irudian ageri diren abiaduren profila bezalakoa ematen du. Abiaduren gradientea (dv_x/dz) zenbat eta handiagoa izan, orduan eta handiagoa izango da mugimendu kantitatearen garraioa, eta, beraz, handiagoa marruskaduraren arraseko esfortzua edo esfortzu tangentziala (τ). Bi magnitudeak proportzionalak dira, eta, beraz, honako ekuazio honen bidez erlaziona daitezke:

$$\tau_{zx} = -\mu \frac{dv_x}{dz} \quad (\mathrm{N/m^2}) \qquad (5.2.)$$

non proportzionaltasun konstantea (μ) jariakinaren *biskositatea* den, presioaren eta tenperaturaren menpekoa den propietate fisikoa. Zeinu negatiboa arraseko tentsio positiboak hartzearen irizpidearen ondorioa da, (dv_x/dz) deribatua negatiboa baita (z handitzean, v_x txikitu egiten da).

z = 0 denean (hau da, bi plaken arteko erdiko puntuan), abiadura v_x maximoa da, eta haren aldaketa oso txikia da z norabidean. z handitu ahala, abiaduraren aldaketa handituz doa z norabidean.



5.2 irudia. Abiaduren profila erregimen laminarrean

(5.2.) ekuazioari mugimendu kantitatearen garraioaren Newtonen legea deritzo. Ekuazioan agertzen den marruskadura biskoso edo likatsuko arraseko tentsioak (τ_{zx}) gainazal-unitateko indar-unitateak ditu, eta mugimendu kantitatearen fluxua adierazten du z norabidean, abiaduraren gradientea dela eta.

Fluxuaren ordez mugimendu kantitatearen emaria adierazi nahi badugu (mugimendu kantitatea denbora-unitateko), zera izango dugu:

$$T_{zx} = \tau_{zx} A = -\mu \frac{dv_x}{dz} \quad \text{(N)} \qquad (5.3.)$$

A propietatearen garraioaren zeharkako azalera, eta T_{zx} emaria, arraseko esfortzua (indar-unitateekin) izanik.

Biskositate zinematikoaren (υ) definizioa kontuan hartzen bada, biskositate dinamikoaren (μ) eta dentsitatearen (ρ) arteko zatidura gisa: $\upsilon = \mu/\rho$

(5.3.) ekuazioa era honetan adieraz daiteke:

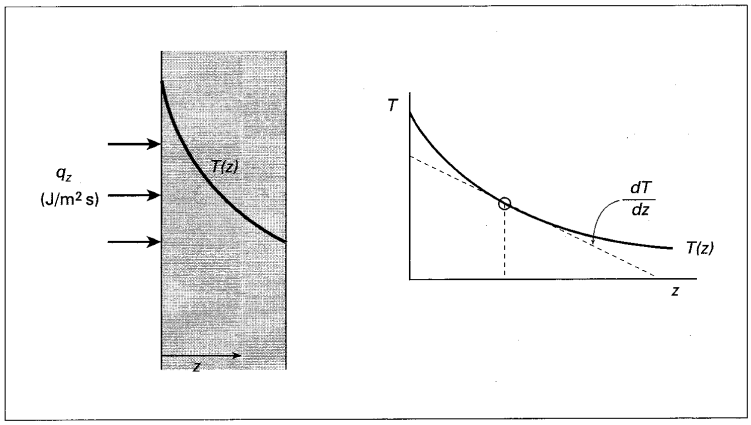
$$T_{zx} = -\upsilon A \frac{d(\rho v_x)}{d_z} = -\frac{d(\rho v_x)}{\frac{dz}{\upsilon A}} \quad \text{(N)} \qquad (5.4.)$$

Ekuazio horrek (5.1.) ekuazioaren itxura berdina du, hau da, T_{zx} da garraiaturiko propietatearen emaria, $d(\rho v_x)$ da indar eragilea (mugimendu kantitatearen kontzentrazio diferentzia), eta $R = dz/\upsilon A$ da garraioari kontrajartzen zaion erresistentzia.

Fourierren legea

Aurrekoaren antzeko eran, ekuazio zinetiko bat ondoriozta daiteke energia kalorifikoaren garraiorako. Ekuazio hori geldi edo erregimen laminarrean dagoen jariakinetan aplika daiteke, baita solidoetan ere. Izan ere, ingeniaritza kimikoan, beroa solidoetan transmititzea da interes handieneko aplikazio bat.

Lodiera apur bat duen gainazal edo pareta baten kasuan, bi aldeetako bakoitzean tenperatura bat izanik, haietako batean gehitu den beroa dela eta, T(z) tenperatura gradiente bat ezarriko da, 5.3. irudian erakusten den modukoa.



5.3. irudia. Beroaren transmisioa pareta solido batean zehar

Ohartu propietate estentsiboaren —energiaren— garraioaren norabidea aurrekoaren berdina dela (z norabidea).

Zenbat eta handiagoa izan paretak jasotzen duen energia-fluxua (q), orduan eta handiagoa izango da tenperatura-gradientea (dT/dz). Bi magnitudeen artean dagoen proportzionaltasuna era honetan adieraz daiteke:

$$q_z = -k\frac{dT}{dz} \quad (\mathrm{J/m^2s}) \tag{5.5.}$$

non k proportzionaltasun konstanteak adierazten duen material solidoaren (edo jariakinaren, hodi baten barnetik zirkulatzen duenean) *bero-eroankortasuna*. Bero-eroankortasuna substantzien propietate fisiko bat da; bibliografian, eroankortasun termiko ere esaten zaio. Zeinu negatiboa, berriz ere, bero-fluxuak +z norabidean positiboak aintzat hartzearen ondorio da, deribatua negatiboa baita.

(5.5.) ekuazioa Fourierren energiaren garraioari buruzko legea izenez ezagutzen da, eta gorputz solido bat edo geldi edo erregimen laminarrean dagoen jariakin bat zeharkatzen duen bero-fluxua adierazten du. Kasu horietan guztietan, tenperaturaren gradienteak egon behar du.

Bero-emaria adierazi nahi bada (bero kantitatea denbora-unitateko), bero-fluxua pasurako zeharkako azaleraz (z norabidearekiko perpendikularra) biderkatu beharko da:

$$Q_z = q_z A = -kA\frac{dT}{dz} \quad (\mathrm{J/s}) \tag{5.6.}$$

Difusibitate kalorifikoa (α) zatidura honen bitartez definitzen da:

$$\alpha = \frac{k}{\rho c_p} \tag{5.7.}$$

(5.6) ekuazioa era honetan idatz daiteke:

$$Q_z = -\alpha A\frac{d(\rho c_p T)}{dz} = -\frac{d(\rho c_p T)}{\frac{dz}{\alpha A}} \tag{5.8.}$$

Adierazpen hori (5.1.) ekuazioaren analogoa da, eta indar eragile baten —energia-kontzentrazioaren diferentziaren ($\mathrm{J/m^3}$)— eta garraioari kontrajartzen zaion erresistentzia baten (R = dz/αA) zatidura gisa adierazten du bero-emaria. Erresistentzia hori paretaren lodieraren, beroa pasatzeko zeharkako azaleraren eta materialaren propietate fisikoaren (α) menpekoa da.

Ficken legea

Mekanismo molekularraren bidez materiaren garraio-abiadura adierazten duen ekuazio zinetikoari (Newtonen (mugimendu kopuruaren garraioa) eta Fourierren (beroaren transmisioa) legeen baliokidea da) Ficken difusioari buruzko legea deritzo, eta A osagaiaren garraioari aplikatzen zaio nahaste bitar (A + B) batean edo osagai asko dituen nahaste batean, geldi edo erregimen laminarrean dagoen jariakin batean zehar, non A osagaiaren kontzentrazioaren gradiente bat dagoen.

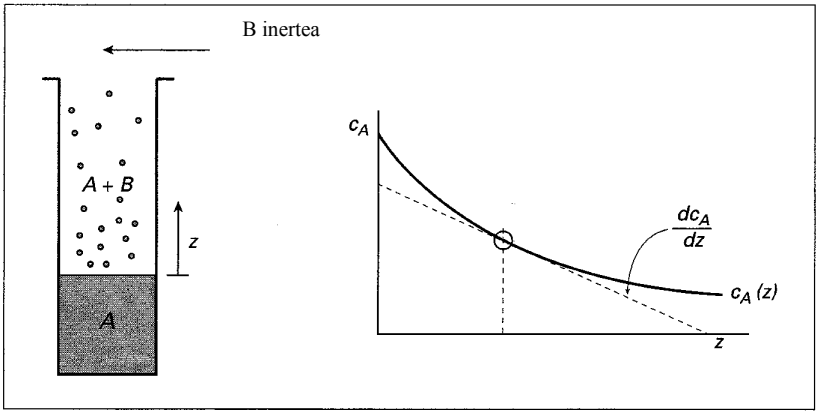
Ildo horretan, aipatutako kasu horretan, adibidez, honako hau da likido hegazkor batek eratutako lurrunaren difusioa inguruko airean, 5.4. irudian erakusten den moduan:

$$n_{Az} = -D_{AB}\frac{d\rho_A}{dz} \qquad \left(\frac{\text{kg A}}{\text{m}^2\text{s}}\right) \qquad (5.9.)$$

edo:

$$N_{Az} = -D_{AB}\frac{dC_A}{dz} \qquad \left(\frac{\text{mol A}}{\text{m}^2\text{s}}\right) \qquad (5.10.)$$

non n_{Az}-k eta N_{Az}-k, z norabidean barreiatzen diren materia-fluxuak adierazten dituzten; $d\rho_A/dz$-k eta dC_A/dz-k A kontzentrazioaren gradienteak, materiaren fluxua sortzen dutenak, adierazten dituzten; eta D_{AB} bien arteko proportzionaltasun konstantea den, A osagaiaren difusibitatea edo difusio molekularraren koefizientea nahastean. Difusibitate hori propietate fisiko bat da, presioaren eta tenperaturaren menpekoa.



5.4. irudia. A osagaiaren difusioa A + B nahaste gaseosoan

Aurreko kasuetan bezala, barreiatzen den materiaren emaria adierazi nahi badugu (A osagaia), zera izango dugu:

$$m_{Az} = n_{Az}A = -D_{AB}A\frac{d\rho_A}{dz} = -\frac{\frac{d\rho_A}{dz}}{D_{AB}A} \qquad \text{(kg A/s)} \qquad (5.11.)$$

non Aren emari masikoa (m_{Az}) indar eragilearen ($d\rho_A$; Aren kontzentrazio-diferentzia) eta difusioari kontrajartzen zaion erresistentziaren ($R = dz/D_{AB}A$) arteko zatidura gisa adierazten den.

Antzeko eran, mol unitatetan dagokion adierazpena lortuko dugu:

$$M_{Az} = N_{Az}A = -\frac{\frac{dC_A}{dz}}{D_{AB}A} \qquad (5.12.)$$

5.3. Ingeniaritza kimikoko oinarrizko operazioen oinarriak

Oinarrizko operazio bat da (operazio unitario izenez ere ezagutua) funtzio espezifiko bat duen banakako operazio edo etapa bakoitza. Operazioak beren artean koordenaturik, prozesu kimiko-industrial bat egin daiteke. Operazio horiek hainbat prozesu kimikotan errepikatzen dira; printzipio zientifiko komunetan oinarritzen dira, eta antzeko kalkulu-teknikak dituzte, zer industriatan aplikatzen diren eta zer produktu lortzen diren gorabehera. Iragazketa, absortzioa, errektifikazioa, erauzketa, lixibiazioa eta adsortzioa dira industria kimikoan aplikazio handia duten oinarrizko operazioen adibideak; beren oinarria, garapena, kalkulu-teknika eta abar berdinak dira zementuaren industrian nahiz petrolioaren industrian aplikatuta ere.

Oinarrizko operazioen artean, *materia-transferentziaren bidezko banaketa-operazioak* izenez ezagutzen diren operazioen multzoa nabarmentzen da, garrantzi handia baitute. Beren ekintza fase bakarrean dagoen osagai-nahaste batez osaturiko elikadura-korronte baten gain gauzatzen da, eta helburua da konposizio ezberdineko bi korronte-produktu edo gehiago banatzea. Horretarako, beharrezkoa da elikadurarekin nahasezina den bigarren fase baten presentzia, banatu nahi diren osagaietako baten hartzaile moduan jokatzeko. Kasu batzuetan, bigarren fasea hasierako fasetik eratzen da, lurruntze edo kondentsazio bidez, presio- eta tenperatura-ezaugarriak aldatzean; destilazioan, errektifikazioan eta lurruntzean, esate baterako. Baina, beste kasu batzuetan, bigarren fasea hasierako nahastetik eratu gabe gehitzen da, hau da, disolbatzaile egoki bat gehituz; erauzketan eta absortzioan, adibidez.

Oinarrizko operazioen eta erreaktore kimikoen sailkapena

Oinarrizko operazioaren kontzeptua aplikagarria da korronteen ezaugarri fisikoren baten aldaketa bat eragiten duten operazioetan zein transformazio kimikoak eragiten dituztenetan: lehenengoei *oinarrizko operazio fisikoak* deritze, eta bigarrenei, antzekotasunagatik, *oinarrizko operazio kimikoak.*

Lehenengoen artean daude iragazketa, sedimentazioa, fluidizazioa, lurruntzea, errektifikazioa, absortzioa, humidifikazioa, kristalizazioa eta liofilizazioa, eta bigarrenen artean, berriz, berekin erreakzio kimiko motaren bat dutenak: nitrazioa, klorazioa, oxidazioa, hidrolisia, etab.

Aipatu behar da oinarrizko operazio fisikoaren kontzeptua erabilgarritasun eta aplikazio handikoa dela, oinarri berak eta aplikazio forma berak erabiltzen dituztelako operazio guztiek, baina oinarrizko operazio kimikoen kasuan ezin da gauza bera esan, erreakzio kimiko bakoitzak bere ezaugarri propioak baititu (erreakzionatzaileen eta produktuen jatorria, termodinamika, zinetika, etab.), elkarrengandik bereizten dituztenak.

Materia-transferentziaren bidezko oinarrizko operazio fisikoak hainbat irizpideren arabera sailka daitezke:

- Fasearteko zer gainazal motatan egiten den garraioa
  Solidoa-likidoa
  Likidoa-likidoa
  Likidoa-gasa
  Solidoa-gasa

- Mekanismo kontrolatzailearen (edo operazioaren abiadura globala kontrolatzen duen propietate estentsiboaren) arabera.

Kontuan eduki behar da operazioen bereizgarri den materia-transferentzia beste propietate estentsiboen (mugimendu kantitatea eta energia) garraioarekin gertatzen dela. Mugimendu kantitatearen garraioak sistemaren ezaugarri fluidodinamikoak determina ditzake, eta, beraz, baita faseen arteko kontaktu maila ere. Bestalde, energiaren garraioa erabakigarria izan daiteke, eragin handia baitu faseen osagaien egoera fisikoen aldaketan; horrenbestez, operazioa zer abiaduratan gertatzen den kontrola daiteke.

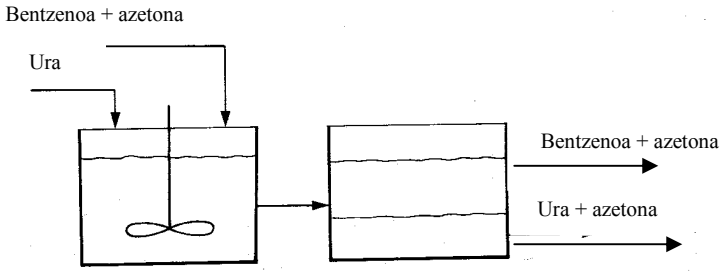
5.1. taula. Oinarrizko banaketa-operazioen sailkapena

Irizpidea	Faseak eta mekanismoak	Oinarrizko operazioa
Parte hartzen duten faseen arabera	Gasa-likidoa	Absortzioa/desortzioa Errektifikazioa Humidifikazioa/deshumidifikazioa
	Likidoa-likidoa	Erauzketa
	Likidoa-solidoa	Adsortzioa/desortzioa Trukatze ionikoa Lixibiazioa (likidoa-solidoa erauzketa) Kristalizazioa
	Gasa-solidoa	Adsortzioa/desortzioa Lehorketa Liofilizazioa
Mekanismo kontrolatzailearen arabera	Materia-transferentzia	Errektifikazioa Absortzioa/desortzioa Adsortzioa/desortzioa Erauzketa Lixibiazioa Trukatze ionikoa
	Beroaren transmisioa	Lurruntzea
	Materia-transferentzia + beroaren transmisioa	Humidifikazioa/deshumidifikazioa Lehorketa Kristalizazioa Liofilizazioa

Oinarrizko operazio kimikoei dagokienez, beren diseinuaren oinarrizko printzipioak beti berak izan arren, erreakzio kimikoen arteko desberdintasunek erreakzioak egiteko ekipoen barietate handia dakarte. Ondorioz, erreakzio kimiko motaren arabera eta erreakzioetan inplikaturiko faseen arabera, erreaktore mota bat baino gehiago erabiltzen dira; adibidez, tanke irabiatu motako erreaktoreak edo erreaktore tubularrak (erreakzio homogeneoetarako), ohantze finko edo fluidizatuko erreaktoreak (solidoak ageri diren erreakzio heterogeneoetarako), etab.

Operazio batzuk azalduko ditugu:

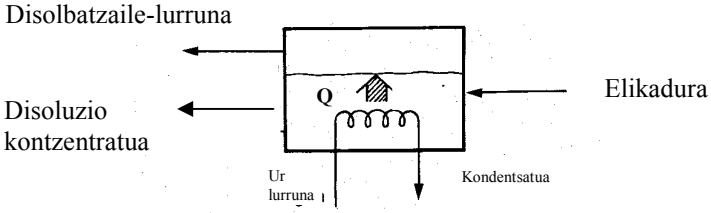
- Erauzketa:
5.5. irudian, tanke irabiatu batez eta dekantagailu batez osaturiko erauzketa-sistema bat ageri da. Tankera bi korronte likido heltzen dira: batek ura darama, eta besteak, bentzenoa azetonarekin.
Azetona uretan disolbagarria da; sarrerako ur-korrontean, azetonaren kontzentrazioa (zero dena) bentzenoaren fasean azetonaren kontzentrazioarekin orekan ez dagoenez, azetona fase bentzenikotik fase urtsura transferitzen da. Bi korronteak orekan edo ia orekan irteten dira dekantagailutik, fase bakoitzean azetonaren frakzio molarraren balio bat dutela. Operazio unitario hori, likidoa-likidoa erauzketa deritzona, materiaren transferentzia-operazio baten adibide bat da, transferentzia gertatzearen arrazoia orekan ez dauden bi fase bateratzea edo elkartzea baita.



5.5. irudia. Erauzketa-sistema

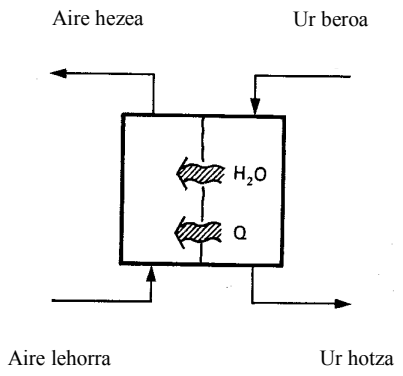
- Lurruntzea:
5.6. irudian, lurrungailu bat ageri da. Elikadura berotu egiten da, eta haren disolbatzaile hegazkorra lurrundu egiten da, hodibihurreko lurrun berotzailearen ekintza dela eta; lurruna kondentsatu, eta energia tankeko likidoari ematen dio. Lurrun berotzaileak disoluzioaren irakite-tenperatura baino tenperatura altuagoan kondentsatu behar du.

Lurruntzearen arrazoia bi korronteren arteko tenperatura-diferentzia da: lurruntzearen operazio unitarioa bero-transmisioko operazio bat da.



5.6. irudia. Lurrungailu baten eskema

- Humidifikazioa:
Aire lehor hotza ur beroarekin kontaktuan jartzen bada, ur lurruna likidotik airera transferitzen da, ur lurrunaren presio partziala airean saturazio-egoeran (airea eta ura orekan egongo balira) izango lukeena baino txikiagoa baita. Baina uraren lurruntzea uraren energia propioaren kontura gertatzen da, eta, beraz, ura hoztu egiten da. Transmitituriko uraren emaria eta energia bai hezetasunaren gradientearen —edo ur-lurrunaren presio partzialaren— bai tenperaturaren gradientearen menpekoa da. Humidifikazioa beraz, energiaren eta materiaren aldibereko transmisioaren operazioa da.



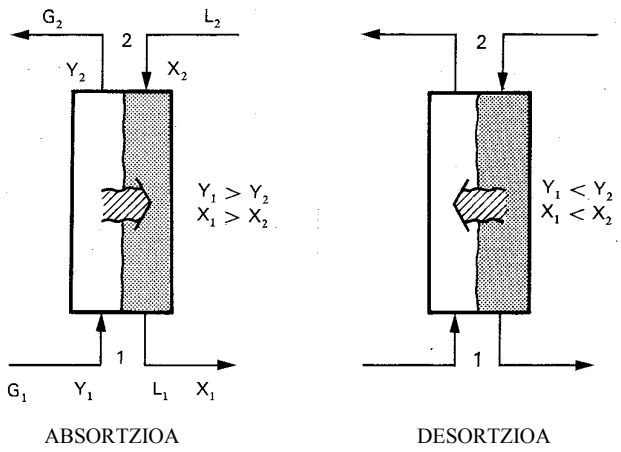
5.7 irudia. Humidifikazioa

- Absortzioa/desortzioa:

Nahaste gaseoso batetik osagai bat edo gehiago banatzea likido batekin kontaktuan jarriz, likidoak banatu nahi diren osagaiak disolbatzeko eta nahaste gaseosotik eliminatzeko. Adibidea: aireko NH_3-aren absortzioa uretan.

Desortzioa absortzioaren alderantzizko operazioa da. Nahaste likido batetik osagai bat edo gehiago banatzen dira, gas batekin kontaktuan jarri ondoren. Adibidea: konposatu hegazkorrez kutsaturiko uren tratamendua airearen bidezko arrasteaz.

Operazio horiek egiteko, zutabeak erabiltzen dira. Normalean, platerak dituzten zutabeak —kontaktu ez-jarraitua edo etapa bidezkoa— eta betegarria dutenak —kontaktu jarraitua— erabiltzen dira.



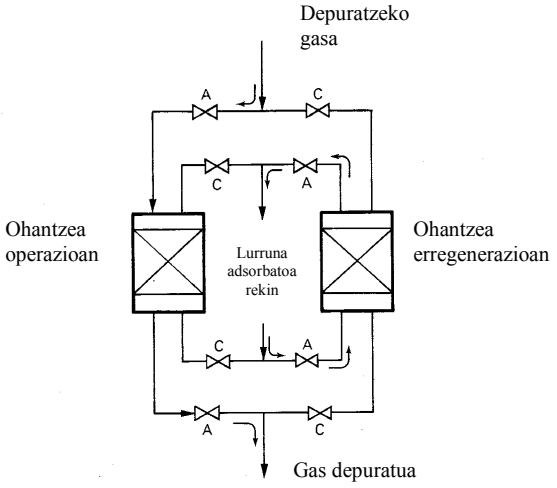
5.8. irudia. Absortzio- eta desortzio-operazioen eskemak

L_1, L_2, G_1 eta G_2 likido- eta gas-emariak dira, zutabearen sarrera eta irteeran. Y_1, Y_2, X_1 eta X_2 solutuaren frakzio molarrak dira, gasean eta likidoan.

- Adsortzioa/desortzioa:

Fase jariakor batean osagai batzuk eliminatzean datza, osagai horiek erretenitzen dituen solido baten bidez.
Adsortzioa gainazaleko fenomeno bat da: adsorbaturiko molekulak, atomoak edo ioiak solidoaren poroen gainazalean konfinatuak daude. Gainazal espezifiko (m^2/g) altua duten solidoak soilik izango dira intereseko adsorbatzaileak: ikatz aktiboa, silizezko gela, alumina aktibatua, etab.

Adsortzioaren kontrako operazioari desortzioa deritzo. Solutuz beteriko ohantze solidoa erregeneratzeko eta adsorbaturiko solutua errekuperatzeko egiten da operazioa, disolbatzaile bat, lurruna edo gas bat erabiliz.



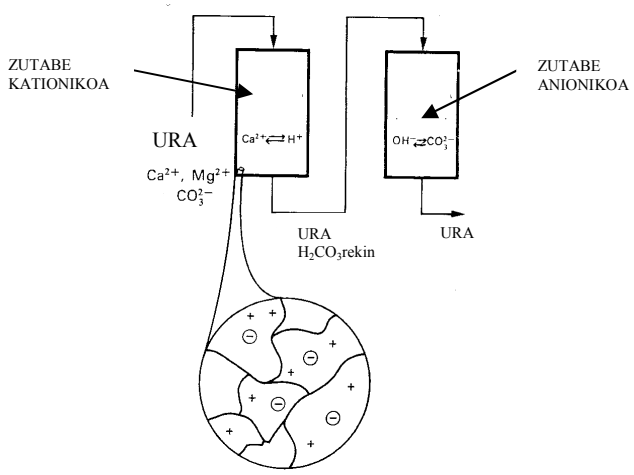
5.9. irudia. Bi ohantze, adsorbatzaileen sistema paraleloan. A: balbula irekita. C: balbula itxita

- Trukatze ionikoa:

Disoluzio baten ioi bat edo hainbat ioi trukatu egiten dira solido baten egitura osatzen duten beste batzuekin (trukatze ionikoko erretxina).

Erretxina baten poroek ioi positibo eta negatiboak dituzte, eta gatz bat osatzen dute. Egoera lehorrean, ioiek beren batez besteko posizioa mantentzen dute egituran. Baina, likido polar batean murgiltzen direnean —adibidez, ura—, ioi bat edo biak aske geratzen dira likidora desplazatzeko eran; karga baliokideko beste ioi batzuk likidotik solidora pasatzen dira, eta erretxina elektrikoki neutro mantentzen dute. 5.10. irudian, ioi negatibo finkoak dituen erretxina baten egituraren eskema azaltzen da. Erretxina horri kationikoa deritzo, katioiak trukatzeko ahalmena baitu.

Trukatze ionikoaren adibide bat da uraren desmineralizazioa edo desionizazioa; alegia, uraren katioiak edo anioiak eliminatzea. Normalean, elkarren jarraian kokaturiko bi zutaberen bidez gauzatzen da; bata kationikoa, eta bestea, anionikoa. Lehenengoan, katioiak H^+-z ordezkatzen dira, eta bigarrenean, anioiak OH^--z. Ura, printzipioz, neutroa geratzen da.

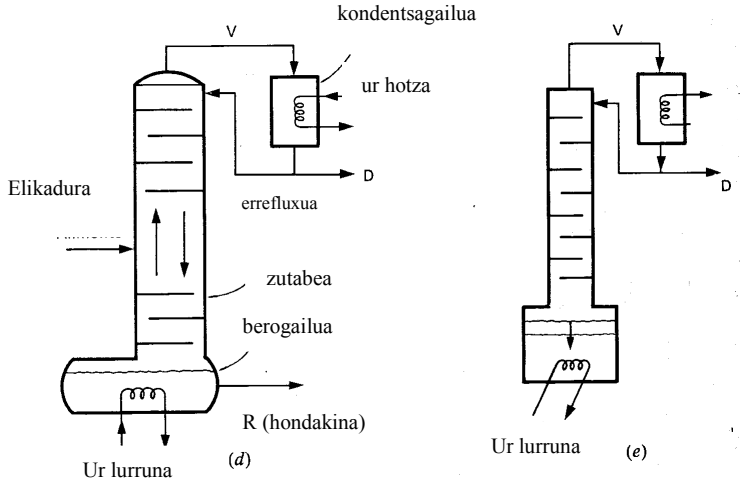


5.10. irudia. Ura desmineralizatzeko instalazioa eta erretxina kationiko baten irudia

- Errektifikazioa: Destilazio mota bat da. Destilazio–operazioan, kontaktua fase likidoaren eta lurrun-fasearen artean gertatzen da. Lurrun-fasea likidoa irakitearen ondorioz sortzen da, eta, hasieran, bi faseak ez daude orekan. Ondorioz, lurrun-fasea kondentsatu egiten da partzialki, eta fase likidoa, halaber, partzialki lurruntzen da; bien arteko kontaktuaren ondorioz, lurruna nahastearen osagai arinenetan aberasten da, eta likidoa, berriz, hegazkortasun baxueneko osagaietan aberasten da (osagai "astunak").

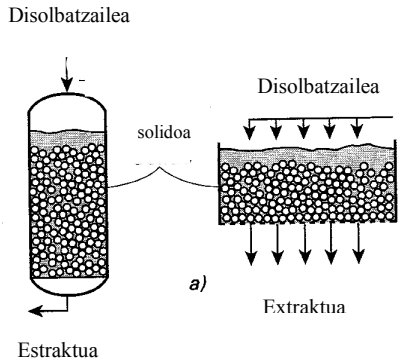
Platerdun zutabeetan edo betegarria duten zutabeetan gauzatzen da.

Errektifikazioan, zutabearen burua uzten duen lurruna kondentsatu egiten da; kondentsaturiko likidoaren frakzio bat zutabera itzultzen da (errefluxua deritzo), eta gainerakoa produktu destilatu moduan kanporatzen da. Kondentsazioa ur hotzeko hodibihur baten bidez edo prozesuko beste korronte hotz batzuen bidez egiten da (5.11. irudia).



5.11. irudia. Errektifikazio jarraitua (d) eta ez-jarraitua (e)

- Lixibiazioa (likidoa-solidoa erauzketa)
Fase solido batean dagoen solutu baten edo gehiagoren banaketa da, eta solutuak disolbatzen dituen disolbatzaile likido batekin kontaktuan jartzean gertatzen da. Banaketa-operazioa disoluzio fisiko sinple bat edo matrize solidotik solutua askatzen duen erreakzio kimiko bat izan daiteke.



5.12. irudia. Lixibiaziorako ekipoak. Ohantze finkoko ekipoak

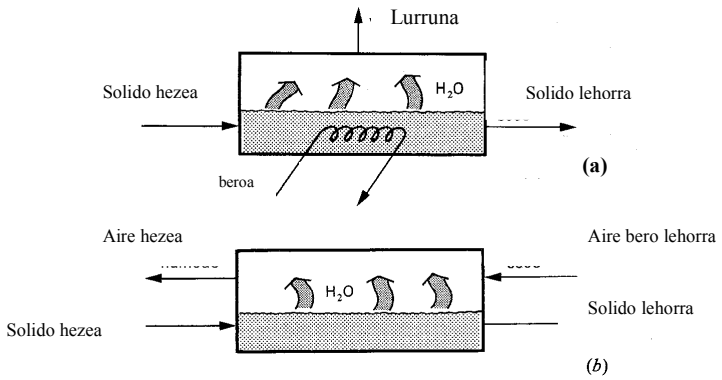
- Kristalizazioa:
Likidoa-solidoa banaketa-operazio bat da. Tenperaturan eta/edo kontzentrazioan gertatzen den aldaketaren bidez, solutu baten transferentzia gertatzen da, disoluzio batetik disoluzio horren fase solido kristalino batera.

Kristalizazioa gertatzeko prozedurarik ohikoena da disoluzioa kontzentratzea eta ondoren egoera kontrolatuetan hoztea. Era horretan, solutuaren kontzentrazioak bere solugarritasunaren balioa gainditzen du tenperatura horretan, eta gainsaturaturiko disoluziotik abiatuta bere kristalen eraketa gertatzen da.

- Lehorketa:
Likidoa-solidoa kontaktu bidezko banaketa-operazio bat da, eta haren helburua da lurrunketaren bidez likido hegazkor bat solido ez-hegazkor batetik banatzea. Operazio hori lurrunketarekin alderatuz, batetik, desberdinak dira lurrunduriko ur kantitatea / trataturiko produktu kantitatea erlazioa (lehorketan askoz txikiagoa baita), eta, bestetik, operazioaren tenperatura (normalean txikiagoa baita lehorketan, lehortzeko ez baita beharrezkoa irakitea).

Lehorketa produktu solidoen bukaera-operazio bat izaten da, manipulazioa eta/edo kontserbazioa helburu duena. Haren aplikazio-eremurik handiena nekazaritzako elikagaien industria da, % 10eko hezetasunetik behera mikroorganismoak ez baitira aktiboak, eta % 5etik beherako hezetasuna duten elikagaiek hobeto gordetzen baitituzte propietate elikagarriak eta usaina. Beraz, lehorketa-prozesuaren ondoren, produktuek % 0,5etik % 5era bitarteko hezetasuna badute, denbora-tarte luzeetan biltegiratu daitezke.

Lehorketa gauzatzeko, gailu mota asko daude; oro har, lehorgailuak deritze. Hauts-itxurako solido hezea aire bero ez-saturatuarekin kontaktuan jartzean oinarritzen dira: bero sentikorraren eta uraren transferentzia aldi berean gertatzen da, agertzen diren bi indar eragileen ondorioz (beroarena eta materiarena). Kontaktu zuzeneko prozesua da. Badira, bestalde, bero-iturriak eta solidoak elkarrekin kontakturik izaten ez duten ekipoak; ekipo horietan, operazioa kontaktu ez-zuzenekoa da.



5.13. irudia. Bi kontaktu mota lehorgailuetan: (a) Kontaktu ez-zuzena (b) Kontaktu zuzena

- Liofilizazioa:

Lehorketa mota berezi bat da. Alterazio termikoak jasaten dituzten produktuak ezin dira ohiko lehorketan erabiltzen diren tenperaturetan berotu, eta izoztuak lehortzen dira, disolbatzailearen sublimazioaren (solido-fasetik gas-fasera zuzenean pasatuz) bidez hutsa aplikatuz.

6. GAIA: BANAKETA-OPERAZIOEN OINARRIAK

Bi fase orekan gelditzen direnean, materia-transferentzia mugatu egiten da; orduan, materia-transferentzia netua geratzen da. Prozesu batek, interes praktikoa izateko, produkzio-abiadura nahikoa izan behar du; horretarako, oreka ekidin behar da, materiaren transferentzia-abiadura edozein puntu baten indar eragilearekiko proportzionala baita, eta abiadura hori puntu horretan orekatik duen banaketak edo distantziak emana dator.

Bi fase osatzen dituzten osagaien artean banaketa gertatzeko, beharrezkoa da honako baldintza hau betetzea:

$$\frac{y_i}{x_i} \neq \frac{y_j}{x_j} \neq \frac{y_k}{x_k} \neq 1$$

banatu nahi diren osagaien kontzentrazioek bi faseetan ezberdinak izan behar dute oreka lortzean.

x eta y izanik i, j, k… osagaien frakzio molarrak X eta Y faseetan, hurrenez hurren. Beste modu batean esanda, fase batetik bestera, faseen arteko oreka-zatidurek edo banaketa-koefizienteek (k = y/x) ezin dute balio bera izan banatu nahi diren osagaietarako ($k_i \neq k_j \neq k_k$…).

Materia-transferentzian badira garrantzia duten zenbait oreka mota. Kasu guztietan, bi fasek parte hartzen dute. Aldagai kontrolatzaileak tenperatura, presioa eta kontzentrazioak dira. Oreka-datuak taula, ekuazio edo grafiko eran adieraz daitezke.

6.1. Likidoa-lurruna orekak: destilazio diferentziala eta bat-batekoa

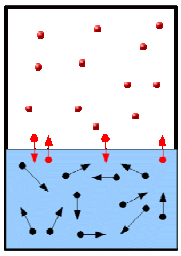
Destilazio-operazioa nahaste baten osagaien banaketan oinarritzen da. Zehazki, osagaiak lurrunketa partzialaren bidez banatzen dira (lurrun-presio partzial ezberdina dutelako gertatzen da banaketa). Beraz, likido-fasearen eta lurrun-fasearen arteko kontaktuan oinarritzen da. Kontaktua zutabearen edozein puntutan (betegarria duten zutabeak) gerta daiteke, era jarraituan, edo zenbait etapatan gerta daiteke (platerdun zutabeak).

Destilazio-zutabeen diseinuaren helburua ez da nahi den kalitatearekin kostu minimoko produktu bat lortzea bakarrik, baizik eta produktu hori purutasun konstantearekin lortzea, nahiz eta elikaduran konposizioaren aldaketaren bat gertatu.

Zer da lurrun-presioa?

Beheko irudian, likido bat daukagu ontzi itxi baten barnean. Likido hori, substantzia guztiak bezala, molekulaz (bolatxo beltzak) osaturik dago, etengabe mugitzen ari direnak. Mugimendu horrek beren artean talka egitea eragiten du, eta, talka horren bidez, energia trukatzen dute elkarrekin: batzuk azeleratu, eta beste batzuk geratu egiten dira. Era horretan, molekula batzuek energia nahikoa lor dezakete, eta, gainazaletik hurbil badaude, likidotik (bolatxo gorriak) kanpoko espazio itxira salto egin dezakete, gas moduan. Likidoen gaserako bihurketa moteleko prozesuari lurrunketa deritzo. Zenbat eta molekula gehiago pasatu gas-egoerara, orduan eta gehiago handitzen da likidoaren goiko espazio itxiaren presioa, baina handitze hori ez da mugagabea. Badago presioaren balio bat, likidotik ihes egitea lortzen duen molekula bakoitzeko molekula gaseoso bat itzultzen dela nahitaez. Beraz, oreka bat lortzen da, eta presioak ez du igotzen jarraitzen. Presio hori *lurrun-presio ase* izenez ezagutzen da. Lurrun-presio asea bi faktoreren menpekoa da:

- Likidoaren jatorria
- Tenperatura



Likido baten lurrun-presio aseak likidoaren hegazkortasunaren berri ematen du. Likido hegazkorrenek (eterra, gasolina, azetona…) lurrun-presio ase altuagoa dute besteek baino, eta, beraz, mota horretako likidoek, ontzi itxi batean konfinaturik egonik, presio handiagoa izango dute hegazkortasun txikiagoa duten beste likidoekin konparatuta, tenperatura berean.

Lurrun-presio asea handitu egiten da tenperaturarekin. Horren azalpena da molekulen energia handitu egiten dela berotzean. Likido bat berotzean, energia ematen ari gara. Horrek likidoa osatzen duten molekulen energia handitzea eragiten du, eta, beraz, haien arteko talkak maizago gertatuko dira, eta bortitzagoak izango dira. Ondorioz, gas-fasera pasatzeko energia nahikoa izango duten molekula kopurua handiagoa izango da, eta, beraz, presioa ere handiagoa izango da.

Lurrun-presio asea irakite-tenperaturarekin erlazionatuta dago. Likidoa daukan ontzi ireki bat berotzen badugu, gero eta handiagoa izango da likidoa uzten duten molekulen kopurua, eta lurrunketa handituz joango da. Tenperatura bat lortzen denean, likidoaren lurrun-presio asearen balioa presio atmosferikoaren berdina izanik, likido-masa osoan gertatzen da lurrunketa, eta likidoa irakiten hasten dela esaten da. Horren arabera, irakite-puntua da edozein likidoren lurrun-presio aseak bere ingurunearen presioa lortzen dueneko tenperatura.

Likidoa-lurruna oreka nahaste bitarretan: Raoult-en, Henry-ren eta Dalton-en legeak

Likido bat bere lurrunarekin orekan dagoenean, faseen konposizioen arteko erlazio batzuk betetzen dira. Guztiz nahaskorrak diren nahasteak bakarrik aintzat hartuta, bi fase agertuko dira: fase likidoa eta lurrun-fasea.

Sistema bitar idealek badituzte bi faseen konposizioa ezagutzeko aukera ematen duten erlazio sinple batzuk. Ildo horretan, ***Raoulten legeak*** dio osagai batek gas-fasean duen presio partziala zuzenki proportzionala dela gas fasearekin orekan dagoen disoluzioan osagaiak duen frakzio molarrarekiko:

$$p_j = P_j x_j \qquad (6.1.)$$

non P_j j osagai puruaren lurrun-presioa den, tenperatura jakin batean.

Fase likidoa osagai bakar batez osaturik badago (j, adibidez), j-ren presio partziala j osagai puruaren lurrun-presioaren berdina da: $p_j = P_j$.

Bestalde, ***Daltonen legeak*** dio nahaste gaseoso batean osagai baten presio partziala osagaiaren frakzio molarrarekiko proportzionala dela:

$$p_j = P y_j \qquad (6.2.)$$

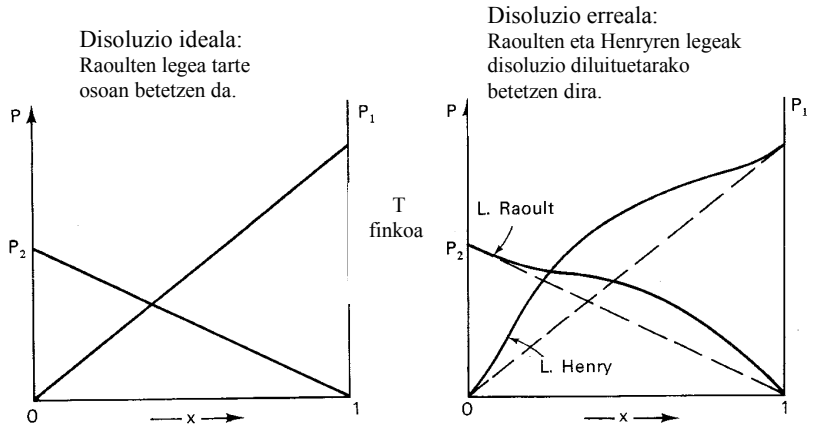
non P nahaste gaseosoaren presio totala den. Nahaste baten presio partzial guztien batura nahastearen presio totalaren berdina da.

P eta P_j ezagunak izanik, bi lege horietatik x_j-ren eta y_j-ren balioak lortu ahal izango dira, hau da, orekako konposizioak lortu ahal izango dira.

Sistema ideala ez denean, Raoulten legea ez da konposizioaren tarte guztian betetzen (ikusi 6.1. irudiko diagrama isotermoa). Dena den, disoluzio diluituetan, posible da legea osagai nagusian betetzea. Hori horrela denean, ***Henryren legea*** betetzen da kantitate txikieneko osagaian:

$$p_j = H_j x \text{ edo } p_j = H_j c_j \text{ } (c_j \text{ kontzentrazioa}) \qquad (6.3.)$$

non H_j Henryren konstantea den, eta x_j kantitate txikieneko osagaiaren frakzio molarra den. Horrenbestez, tenperatura jakin baterako, diagrama isotermoak 6.1. (b) irudikoa bezalako itxura izan dezake.



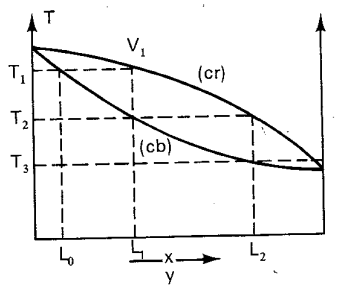
6.1. irudia. Diagrama isotermoa

Henryren legeak dio likido batean disolbaturiko gas kantitatea gasak likidoan eragiten duen presio partzialarekiko proportzionala dela. Solutuaren kontzentrazioa eta haren presio partziala baxuak direnean bakarrik aplikatzen da.

Sistema idealetarako, Raoulten eta Henryren legeak berdinak dira, eta Henryren konstantea osagai jakin baterako osagai horren lurrun-presioaren berdina da.

Beste diagrama mota batzuk ere badira: diagrama isobaroa (edo irakite-puntuarena) eta oreka-diagrama.

-Diagrama isobaroa edo irakite-puntuaren diagrama:
Diagrama honetan, likidoaren eta lurrunaren konposizioarekiko burbuila- eta ihintz-tenperatura ageri dira, hurrenez hurren (presio jakin batean) (ikusi 6.2. irudia).



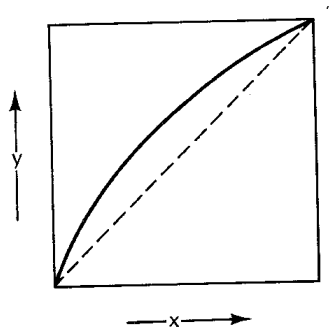
6.2. irudia. Irakite-puntuaren diagrama

non (cb) burbuila-kurbak edo likido asearen kurbak (T,x) adierazten duen konposizio bakoitzerako likidoa zer tenperaturatan hasten den lurruntzen; (cr) ihintz-kurbak edo lurrun asearen kurbak (T,y) adierazten duen lurruna zer tenperaturatan hasten den kondentsatzen bere konposizio bakoitzean, eta x-k eta y-k adierazten duten zein diren osagai hegazkorraren frakzio molarrak likido- eta gas-fasean, hurrenez hurren.

Ohartu V_1 lurrunak (L_o likidotik lortua), behin kondentsatuta, L_1 likidoa emango duela, aberatsagoa dena osagai hegazkorrenean. Lurrunketa- eta kondentsazio-etapa jarraituek osagai hegazkor purua emango dute.

Sistema bitar gehienetan, osagaietako bat bestea baino hegazkorragoa izaten da konposizio-tarte osoan. Hori beti gertatzen da nahaste idealetan, eta, gainera, hegazkortasun erlatibo ($\alpha_{ij} = P^{\circ}_i/P^{\circ}_j$) ia konstantea dute edozein konposiziotan. Idealtasunetik desbideratzen diren nahaste errealetan, hegazkortasuna aldatu egiten da konposizioarekin, baina beti $\alpha_{ij} > 1$. Horrelakoetan, oreka-kurben itxuran antzematen da idealtasunetik desbideratu dela, oreka-kurba ez baita simetrikoa diagonalarekiko.

- Oreka-diagrama:
Diagrama horretan, lurrun-faseko osagai hegazkorrenak beraren fase likidoko frakzio molarrarekiko zer frakzio molar duen irudikatzen da. 6.3. irudian, sistema bitar ideal baterako diagrama ikusten da. Gehienetan, oreka-kurba diagramaren diagonalaren (x = y) gainean egoten da, erreferentzia moduan ezartzen dena; unitatetik zenbat eta urrunago egon nahastearen osagaien hegazkortasun erlatiboaren balioa (α_{ij} likidoa-lurruna sistemetan), orduan eta gehiago urrunduko da diagonaletik. Sistema idealetan, oreka-kurba simetrikoa da diagonalarekiko.



6.3. irudia. Oreka-diagrama

Hegazkortasun erlatiboa

Hegazkortasun erlatiboa kontzeptu oso erabilgarria da ingeniaritzako kalkuluetan, sistema baten orekako konposizioak erlazionatzen baititu. α_{12} hegazkortasun erlatiboa honako ekuazio honen arabera definitzen da:

$$\alpha_{12} = \frac{y_1 / x_1}{y_2 / x_2} = \frac{y_1 x_2}{y_2 x_1} \qquad (6.4.)$$

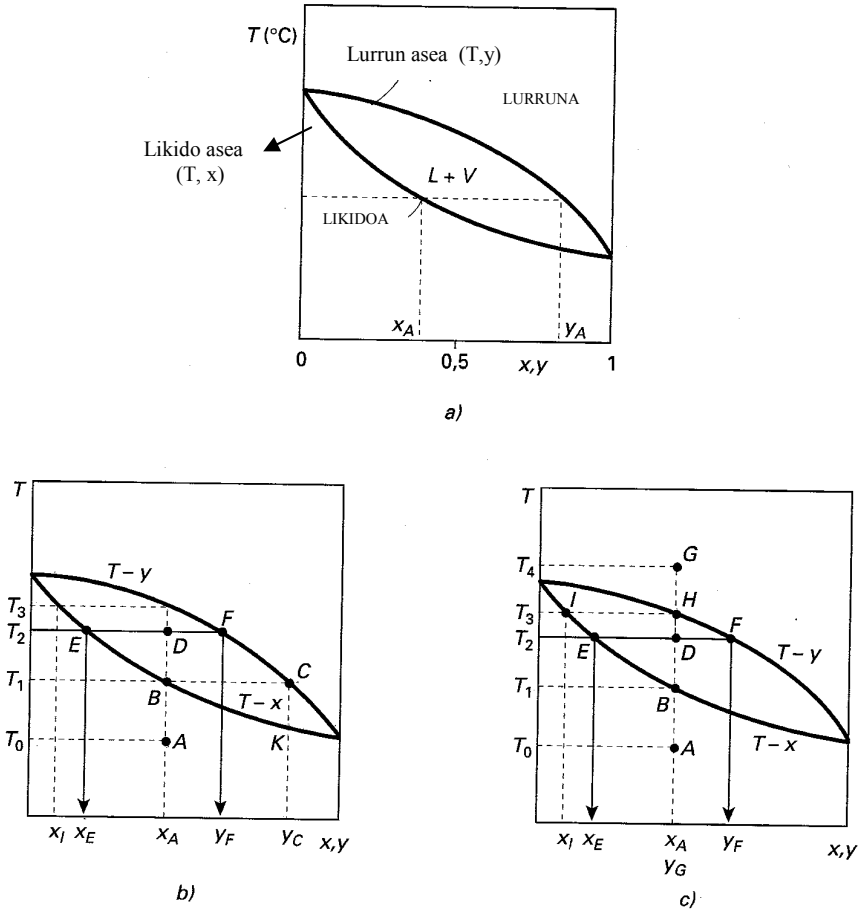
non y_1 eta y_2 gas-fasean dauden 1 eta 2 osagaien frakzio molarrak diren, hurrenez hurren, eta x_1 eta x_2 frakzio molar berdinak diren, fase likidoari erreferentzia egiten diotenak. y_1/x_1 eta y_2/x_2 zatidurei osagaien hegazkortasun absolutuak deritze, edo orekako K faktoreak.

Sistemak portaera ideala badu,

$$\alpha_{12} = \frac{P_1}{P_2} \tag{6.5.}$$

Adierazpen horretatik abiatuta, begi-bistakoa da $\alpha_{12} \geq 1$; izan ere, 1 azpiindizea osagai hegazkorrenari dagokio ($P_1 \geq P_2$). $P_1 = P_2$ denean, $\alpha_{12} = 1$ izango da, eta destilazio bidezko banaketa ez da posible. Zenbat eta hegazkortasun erlatibo handiagoa izan, orduan eta errazagoa da banaketa.

Destilazioaren oinarri teorikoa likidoa-lurruna orekan dago. Ildo horretan, ontzi itxi baten P presio konstantean dagoen nahaste bitar bat baldin badugu, eta nahastea T_o tenperaturan badago eta osagai hegazkorrenaren x_A frakzio molarra badu, A puntuarekin adierazita egongo da (T-x,y) oreka-diagraman (6.4. irudia).



6.4. irudia. Destilazioaren oinarriak: a) T-x,y orekako diagrama; b) nahaste likido baten beroketa; c) lurrun-nahaste baten kondentsazioa

Nahastea berotzen denean, tenperatura igo egiten da, T_1 tenperaturara iristeraino (B puntua). Ikusi (6.4.b) irudia, non nahaste likidoa irakiten hasiko den, bere irakite-tenperatura lortu duelako (likidoaren orekako tenperaturaren kurba). Lurrun-burbuilak likidoarekin orekan daude, eta y_C konposizioa dute (C puntua), likidoaren T_1 tenperaturari dagokiona, baina lurrunaren oreka-kurban. Berotzen jarraitzen bada, ($T_1 \rightarrow T_2$) D puntua orekan dauden likido- eta lurrun-faseen nahaste bat izango da, eta osagai hegazkorrenaren kontzentrazioa txikitzen hasiko da ($x_A \rightarrow x_E$); lurrunketa dela

eta, lurrun-fasera pasatuko da. Horrenbestez, likidoaren konposizioa diagramaren E puntuaren bidez adierazita geratuko da, eta lurruna, osagai hegazkorrenean aberastu izango dena, F puntuaren bidez.

Bi faseen arteko proportzioak, sistema itxian, materia-balantzeak bete behar ditu bere baitan, eta, beraz, palankaren arauaren bidez adieraz daiteke:

$$\left(\frac{L}{V}\right)=\left(\frac{\overline{DF}}{\overline{ED}}\right)=\left(\frac{y_F-x_A}{x_A-x_E}\right) \qquad (6.6.)$$

non L eta V likido- eta lurrun-faseko mol totalak diren, hurrenez hurren eta x_E, y_F eta x_A E, F eta A puntuen frakzio molarrak diren.

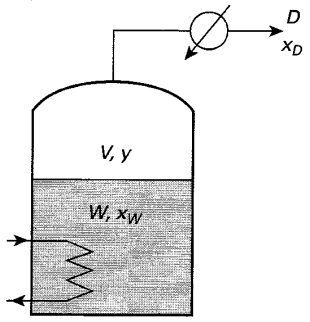
Berotzen jarraitzen bada, T_3 tenperatura lortuko da (lurrunaren oreka-kurban); likido guztia lurrundu egingo da, eta likidoaren hasierako frakzio molar bera (x_A) duen lurruna emango du. Era horretan frogatzen da nahaste likidoaren baporizazio edo lurruntze partziala izanez gero bakarrik lortzen dela osagai hegazkorrenean hasierako nahastean baino aberatsagoa den lurrun bat ($y_F > x_A$).

Alderantzizko operazioak —T_4 tenperaturan berotu den eta y_G konposizioa duen gas-nahaste baten hozketak— honako fenomeno hauetara darama diagramaren G puntua (6.4.c irudia): T_3 tenperaturara heltzen denean (H puntua), kondentsazioa hasten da, eta likidoaren lehenengo tanta sortzen da (ihintz-tenperatura lortu da), x_I konposizioa izango duena (I puntua). Hozten jarraitzen bada T_2 tenperaturara iritsi arte (D puntua), x_E konposizioko likido bat eta y_F lurrun bat eratuko dira. Era horretan, kondentsazio partzialaren bidez lurruna osagai hegazkorrenean aberastea lortu da ($y_F > y_G$), eta, beraz, likidoa hegazkortasun gutxieneko osagaian aberastuko da.

Destilazio-ekipoak etapa bakarraz edo gehiagoz osatuak daude, eta lurrunketa eta kondentsazio partzialen operazioak aldi berean gertatzen dira. Operazioak gauzatzeko, hiru metodo daude: destilazio diferentziala, bat-bateko destilazioa (edo orekako destilazioa edo flash destilazioa) eta errektifikazioa (edo destilazio zatikatua). Errektifikazioa da garrantzitsuena, eta lurrunaren parte bat, ondoren kondentsatua dena, sistemara likido moduan itzultzen delako (errefluxua deritzon korronte bat sortuz) bereizten da destilazioa egiteko beste aukeretatik. Alderantziz, destilazio sinplean, kondentsatua osorik ateratzen da ekipotik, produktu eran.

Destilazio diferentzial irekia

Destilazio mota hori laborategi mailako eskalan erabiltzen da, hegazkortasunean ezberdintasun handia ($\alpha \geq 1$) duten konposatuen nahasteak banatzeko. Elikadura osatzen duen likidoa galdaran sartzen da, karga bakarrean (6.5. irudia); berotu egiten da bere irakite-tenperatura lortu arte, eta lorturiko lurruna era jarraituan erretiratu eta kondentsatu egiten da. Erregimen ezegonkorreko operazioa da.



6.5. irudia. Destilazio diferentzial irekiaren eskema

Era horretan, lurruna erretiratzean (lurrun hori aberatsagoa da osagai hegazkorrenean), likidoa pobretu egiten da; pixkanaka, bere irakite-tenperatura handitzen da, eta gero eta osagai hegazkor gutxiago duten lurrunak emango ditu.

Operazioa etapa bakarraz osaturik dagoenez, ezinezkoa da osagaien banaketa osoa, eta, ondorioz, aurretiko banaketa bat behar duten kasuetara mugatzen da aplikazioa.

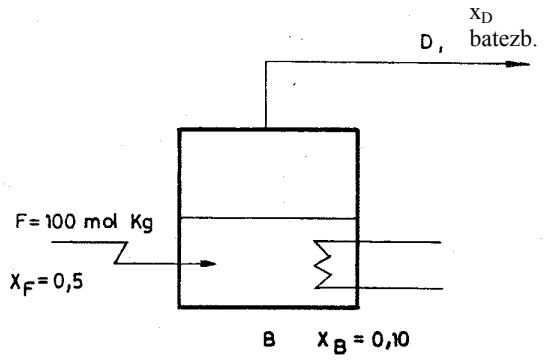
Destilazio diferentzialaren analisi kuantitatiboak tratamendu diferentziala behar du, erraztasun handikoa.

Osagai hegazkorraren balantze batek honako hau dakar dt denbora-tarte batean:

L.x	=	y.dL	+	(L-dL) (x-dx)
Osagai hegazkorra galdaran, dt hastean		osagai hegazkorra lurrunean, dt-ren ondoren		osagai hegazkorra galdaran, dt-ren ondoren

Ekuazio horretan bigarren mailako termino diferentzialak alde batera utziz, aldagaiak banatuz eta integratuz, zera lortzen da:

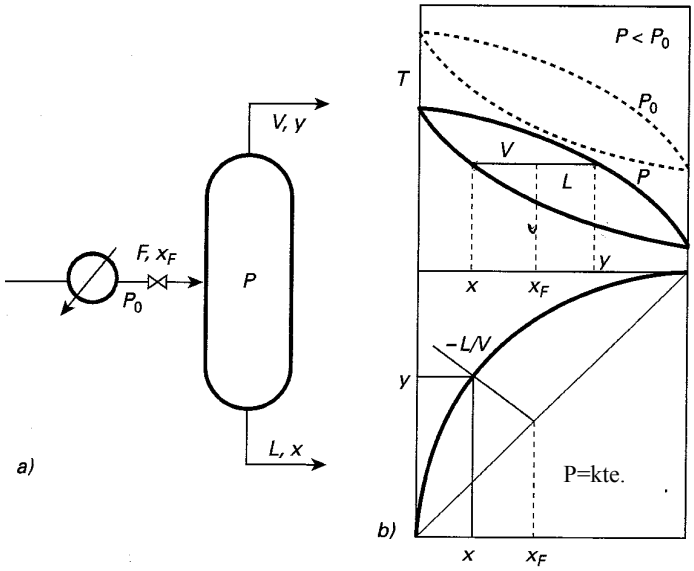
$\ln\frac{F}{B} = \int_{X_B}^{X_F} \frac{dx}{y-x}$, B galdaran geratzen den likidoa izanik, eta x_B, une jakin batean duen konposizioa izanik. Adierazpen hori Rayleigh-en ekuazioa izenez ezagutzen da. Erreparatu y-k (eraturiko lurrunaren fasearen konposizioa) momentu oro x-rekin orekan egon behar duela. y x-rekin erlazionatzen duen adierazpen analitiko bat ezagutzen den kasu bereziak kenduta (hegazkortasun erlatiboaren bidez, adibidez), bigarren atalean azaltzen den integrala grafikoki ebatzi behar da.



6.6. irudia. Destilazio sinple diferentzialaren eskema

Bat-bateko destilazioa (flash destilazioa)

Destilazio modu hori era jarraituan operatuz gauzatzen da. Elikadura likidoa, x_F konposizioduna eta F emari molarrekoa, tenperatura jakin batean berotzen da; ondoren, bortizki deskonprimitzen da, eta haren presioa txikitu egiten da hedatze-balbula batean zehar. Bat-bateko deskonpresio horrek likidoaren lurrunketa partziala eragiten du destilazio-zutabean (osagai hegazkorrenen lurrunketa gertatzen da, P presio baxuagoa baita destilazio-zutabean), eta, beraz, destilagailuan bi korronte eratzen dira: bata V lurrunekoa, eta bestea, L likidokoa, orekan (6.7. irudia).



6.7. irudia. Bat-bateko oreka-destilazioa: a) eskema; b) (T-x,y) eta (x,y) diagramak

Materia-balantze totalaren eta osagai hegazkorrenaren balantzearen bidez, zera lortzen da:

$$F = L + V \tag{6.7.}$$

$$Fx_F = Vy + Lx; \qquad y = \frac{F}{V}x_F - \frac{L}{V}x \tag{6.8.}$$

Eta, balantze biak konbinatuz:

$$y = x_F - \frac{L}{V}(x - x_F) \tag{6.9.}$$

(x,y) diagraman (6.6.b. irudia), (-L/V) malda duen eta (x_F, x_F) puntutik pasatzen den lerro zuzena adierazten duena.

Eta, beste alde batetik:

$$\frac{L}{V} = \frac{y - x_F}{x_F - x} \tag{6.10}$$

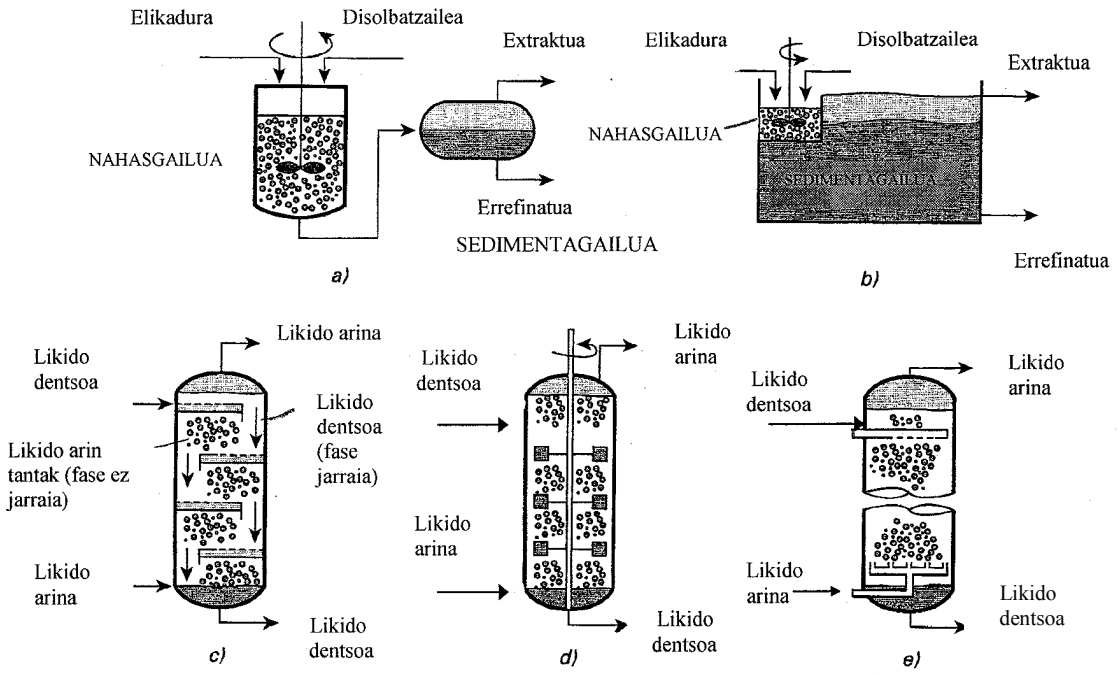
palankaren legea adierazten du (T-x,y) diagramaren gainean (6.7.b. irudia), eta bi faseen mol kopuru erlatiboak (L/V) eta haien konposizioa kalkulatzeko aukera ematen du.

6.2. Likidoa-likidoa oreka (L-L)

Erauzketa materia-transferentzia bidezko banaketa-operazio bat da, non nahasezinak diren bi nahaste likido kontaktuan jartzen diren, fase bateko osagai bat edo gehiago beste fase batera transferitzeko helburuarekin. Normalean jatorriko nahaste likidoaren osagaiak banatu nahi izaten direnez, disolbatzaile selektibo bat gehitzen da, likidoarekin nahasezina dena eta agente erauzgailu gisa jokatzen duena. Operazioaren ondoriozko korronte likidoak *findua* (solutuak erauzi diren nahastea) eta erauzkina edo estraktua (disolbatzailearen eta solutuen nahastea) dira.

Lehenengo, turbulentzia maila altu baten bidez, fase biak kontaktuan jartzen dira, jatorriko nahastearen solutua disolbatzailera transferitzea lortu arte. Behin etapa hori bukatuta, faseen banaketa egiten da, eta findua eta estraktua lortzen dira.

Erauzketa kontaktu ez-jarraituarekin nahiz jarraituarekin egin daiteke. Kontaktu ez-jarraitua duten ekipoen artean daude nahasgailu-sedimentagailuak, plater zulatudun zutabeak eta estrakziodun zutabe irabiatuak, eta, kontaktu jarraituko ekipoen artean, lainoztatze-dorreak eta betegarrizko zutabeak (6.8. irudia).



6.8. irudia. Erauzgailu motak: a) eta b) nahasgailu-sedimentagailuak; c) plater zulatudun zutabeak, d) dorre irabiatua; e) lainoztatze-zutabea

Erauzketa-orekak

Nahaste likido bat osatzen duten bi osagaien banaketa aztertuko dugu. Nahasteari bere osagaietako bat disolbatzeko gai den konposatu bat gehitzen zaio.

i osagaiaren banaketa-koefizientea da osagai horren orekako kontzentrazioen erlazioa banaturiko bi fase likidoen artean (E estraktua eta R findua):

$$K_i = \frac{i_{\text{osagaiaren}}\ \text{kontzentrazioa En}}{i_{\text{osagaiaren}}\ \text{kontzentrazioa Rn}} = \frac{C_E}{C_R}$$

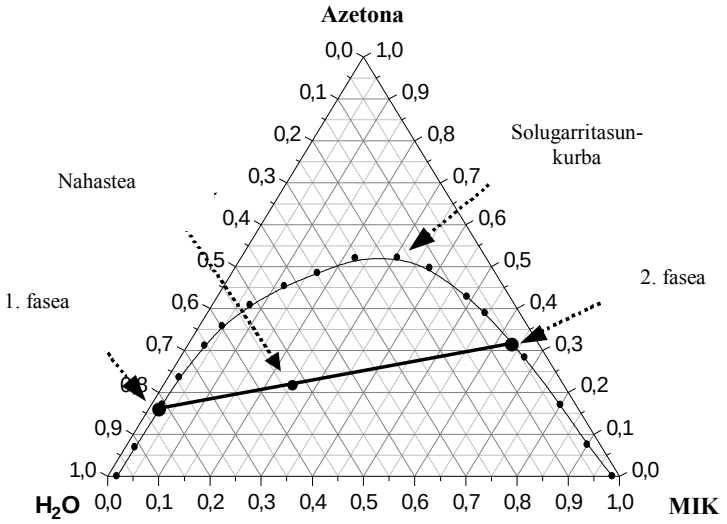
Banatu nahi den nahastearen osagaien banaketa-koefizientea erabiltzen den disolbatzailearen, nahastearen konposizioaren eta operazio-tenperaturaren menpekoa da.

Kasurik sinpleenean, jatorriko nahastean dagoen solutua bi fase likido nahasezinen artean banatzen da, baina, gehienetan, bi disolbatzaileak beren artean partzialki nahasgarriak dira, eta solutuaren kontzentrazioak bi osagaien elkarrekiko disolbagarritasunean eragiten du. Oreka-datuak esperimentalki zehaztu behar dira, eta grafikoki adierazten dira.

Sistema hirukoitzen adierazpen grafikoa

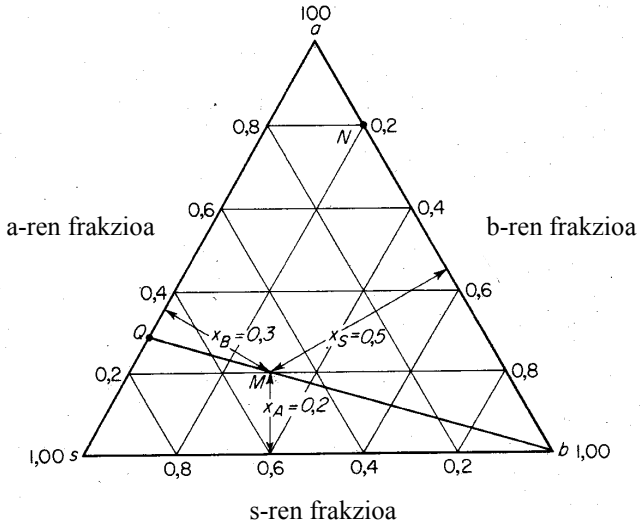
Koordenatu triangeluarrak

Disoluzio kontzentratuen erauzketan, oreka-erlazioak beste banaketa batzuetan baino konplexuagoak dira, hiru edo osagai gehiago daudelako eta fase bakoitzean osagai bakoitzaren proportzioa dagoelako. Oreka-datuak diagrama triangeluar batean adierazten dira maiz (6.9. irudia).



6.9. irudia. Azetona-MIK-ura sistema, 25 ºC-an

Koordenatu triangeluarretan, hiru osagai dituen nahaste baten konposizioa triangelu aldekide baten barnean kokaturiko puntu baten bidez adierazten da, 6.10. irudian erakusten den moduan.



6.10. irudia. Koordenatu triangeluarrak

Diagrama triangeluarretan adierazten diren kontzentrazioak nahaste osoan oinarriturik daude. Beraz, hiru osagaien kontzentrazioen baturak unitatearen berdina izan behar du.

$x_A + x_B + x_S = 1$ eta $y_A + y_B + y_S = 1$

Masa- edo mol-frakzioak erabil daitezke, masa-frakzioak maizago erabiltzen diren arren.

Triangeluaren ertzek osagai purua adierazten dute. 6.10. irudiko ertzek a, b eta s osagaiak adierazten badituzte, M puntua —adibidez— % 20ko proportzioan dagokio a osagaiari, % 30eko proportzioan b osagaiari, eta % 50eko proportzioan s osagaiari.

Triangeluaren albo batek alboaren ertzetan kokaturiko bi osagaien nahasteak adierazten ditu. Ildo horretan, adibidez, N puntua dagokio a osagaiaren % 80ko proportzioko eta b osagaiaren % 20ko proportzioko nahasteari.

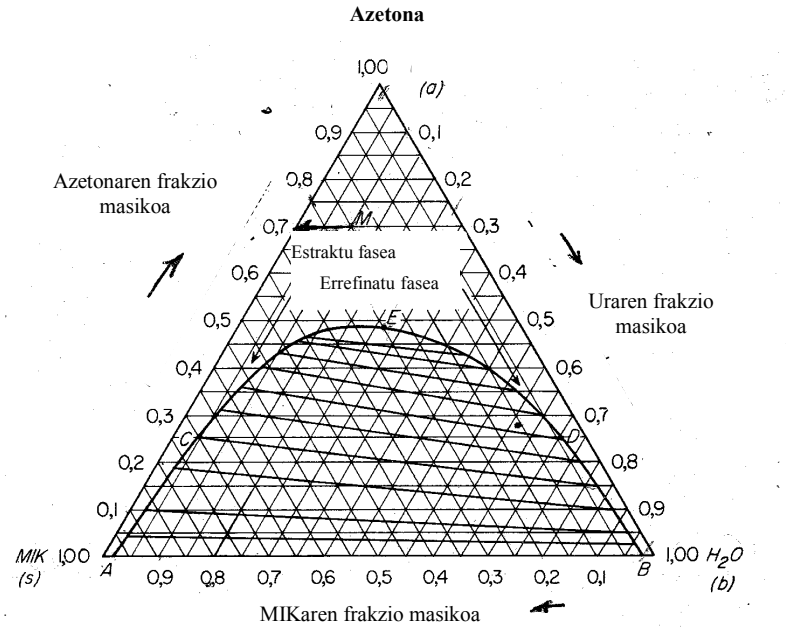
6.11. irudia diagrama triangeluar bat da, azetona, metil isobutil zetona (MIK) eta ura sistemaren oreka 25 ºC-an adierazten duena. MIKa uretan (diluitzailea) dagoen solutua (azetona) erauzteko disolbatzailetzat har daiteke. MIKez eta uraz osaturiko bi geruzen nahasteari azetona gehitzen bazaio, azetona bi geruzen artean banatzen da, eta haien konposizioek bi disolbagarritasun-kurbari jarraitzen diete; bata, ur-geruzarako edo fintze-faserako, eta bestea, MIK geruzarako edo erauzte-faserako. BDE lerroak ur-fase asearen konposizioak adierazten ditu, eta ACE lerroak, berriz, MIK geruza asearen konposizioak. Azetonaren eduki totala handitzen den heinean, azetonaren kontzentrazioak handitzen dira, bi geruzetan, eta disolbagarritasun-kurbak elkarrengana hurbiltzen dira. Bi faseak berdin-berdinak dira E puntuan; puntu bera dute bi kurbek, puntu kritiko deritzona.

ABECD puntuen azpiko kurbaren azaleran, orekan dauden bi geruza likidoek osatzen dituzten nahaste guztien puntuak daude kokaturik. Azalera horretatik kanpo kokaturik dauden puntu guztiek fase bakarra osatzen dute. Adibidez, M puntua dagokio % 70 azetona, % 20 MIK eta % 10 ur duen nahaste homogeneo bati.
Diagrama triangeluarretan, orekak banatze-lerroen bidez adierazita daude, bi disolbagarritasun-kurben gainean kokaturiko puntuak lotzen dituztenak. Banatze-lerro baten ertzak orekan dauden bi faseei dagozkien puntuak dira. Hau da, fintze-faseko (findua) eta erauzte-faseko konposizioak batzen dituen lerro zuzenak dira. Ezaugarri hauek dituzte:

- Lerro zuzenak dira.
- Ez dute elkar gurutzatzen.
- Edozein malda izan dezakete sistema berean: positiboa, negatiboa, zero eta aldakorra.
- Fintze-faseko R eta erauzte-faseko E konposizioak lotzen dituzte.

Nahaste hirutar bakoitzak bere banatze zuzenak dauzka, esperimentalki lortu beharrekoak.

Banatze-koefizientearen (k_i) balioa banatze-zuzenen maldaren araberakoa da: $k_i = 1$ denean, banatze zuzena horizontala da; $k_i > 1$ denean, i solutuaren kontzentrazioa handiagoa da erauzte-faseetan fintze-faseetan baino; $k_i < 1$ denean, berriz, fintze-faseetan erauzte-faseetan baino handiagoa da i solutuaren kontzentrazioa.



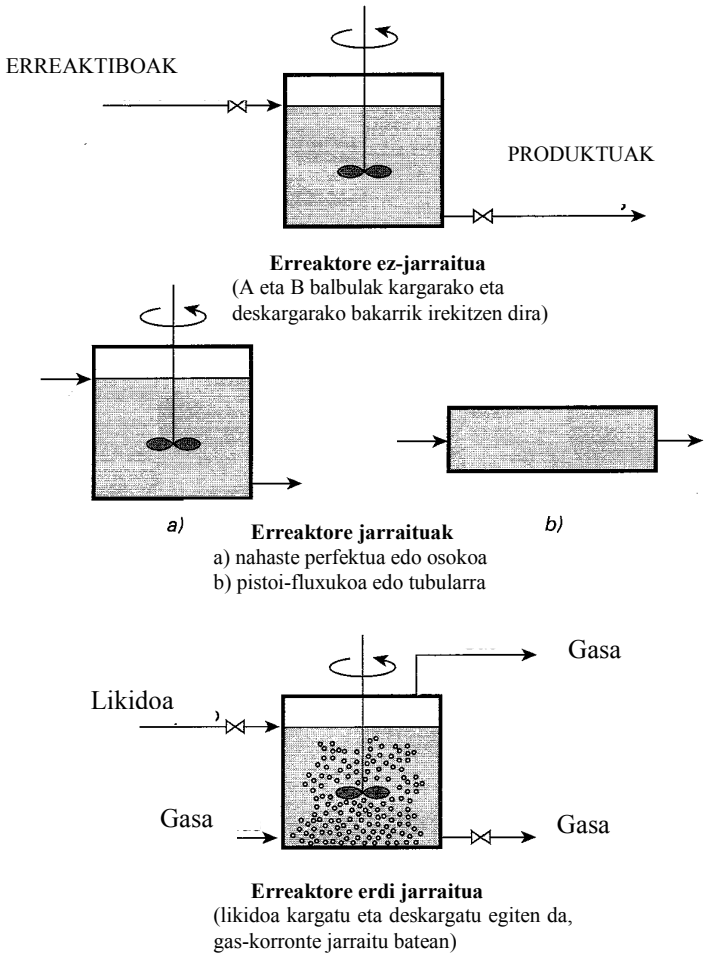
6.11. irudia. Azetona-MIK-ura sistema, 25 ºC-an

7. GAIA: ERREAKTORE KIMIKOEN DISEINURAKO SARRERA

Erreaktore kimiko baten diseinua produktuaren kantitate jakin bat lortzeko beharrezkoa den tamaina (erreaktorearen bolumena) zehaztean datza. Erreaktorearen dimentsioen kalkuluaren aurretiko pausotzat hartu behar da erreaktore mota egokiena aukeratzea (erreakzio kimikoaren ezaugarriak sakonki ezagutzea eskatzen duena), zer produkzio-ahalmen nahi den eta zer lehengai mota erabili nahi den.

Zer fasetan dauden, erreaktore kimikoak *homogeneoak* edo *heterogeneoak* izan daitezke. Erreaktore homogeneoetan, erreakzio homogeneoak gertatzen dira, hau da, parte hartzen duten konposatu guztiak fase bakarrean daude; normalean, fase likidoan edo fase gaseosoan. Erreaktore heterogeneoetan, erreakzio heterogeneoak gertatzen dira, hau da, parte hartzen duten substantziak fase batean baino gehiagotan egoten dira. Normalean, erreakzio bifasikoak izaten dira (solidoa-likidoa, solidoa-gasa, likidoa-gasa, etab.), hiru fase ere egon daitezkeen arren (solidoa-likidoa-gasa).

Beste alde batetik, operazio moduaren arabera hiru erreaktore kimiko mota bereiz daitezke: erreaktore ez-jarraituak, erdi jarraituak eta jarraituak. Mota bakoitzak ezaugarri bereziak ditu, eta, horri esker, haietako bakoitza egokia da aplikazio jakin batzuetarako (7.1. irudia). Ildo horretatik, erreaktore ez-jarraituak laborategi-eskalan edo substantzia kantitate txikiak tratatzeko erabiltzen dira.



7.1. irudia. Erreaktore ez-jarraituen, jarraituen eta erdi jarraituen eskemak

Aldiz, eskala handiko erreakzioetarako, operazio jarraituak abantaila handiak ditu, eta, horrenbestez, komeni da fluxu egonkorreko erreaktoreak erabiltzea. Badira bi mota: batetik, fluxuko erreaktore tubularra, zeinean erreakzionatzaileek sisteman zehar zirkulatzen duten, beren desplazamenduaren norabidean inolako nahaste mailarik eragin gabe. Bestetik, nahaste osoko erreaktore jarraitua, non erreakzionatzaileak guztiz nahasten diren, erreaktorean sartu orduko.

Bestalde, erregimen erdi jarraituan operatzen duten erreaktoreetan, erreakzionatzaileetako bat erreaktorean kargatzen da, eta, bitartean, bigarrena era jarraituan gehitzen da, erreakzioak irauten duen denboran zehar.

Erreakzio-abiadura eta ekuazio zinetikoa

Erreakzio kimiko bat zer abiaduratan gertatzen den adierazteko, ekuazio enpirikoak erabiltzen dira. Sistema kimiko homogeneoetan, erreakzio-abiadura da denbora-unitateko eta erreakzio-nahastearen bolumen-unitateko kontsumitzen den erreaktibo mol-kopurua edo eratzen den mol-kopurua. Beraz, hau da A → B eskemarako erreakzio-abiadura:

$$(r_A) = \frac{1}{V}\frac{dN_A}{dt} \qquad (7.1.)$$

N_A izanik A erreakzionatzailearen mol kopurua, eta V izanik erreakzio-bolumena.

Erreakzio baten ondoren, normalean, erreaktibo edo produktu baten kontzentrazioa gutxitu edo handitu egiten da. Erreakzio gaseosoetan, bolumen-aldaketa bat gertatzen bada ere aldatzen da kontzentrazioa, eta, beraz, $N_A = V.c_A$ aurreko ekuazioa era honetan geratuko da:

$$(r_A) = \frac{1}{V}\frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{V}\frac{d(Vc_A)}{dt} = \frac{dc_A}{dt} + \frac{c_A}{V}\frac{dV}{dt} \qquad (7.2)$$

Bolumen edo dentsitate konstanteko erreakzio-nahasteetan, ekuazioa honela sinplifikatzen da:

$$(r_A) = \frac{dc_A}{dt} \qquad (7.3.)$$

Erreakzio homogeneo kopuru handi baten abiadura, bestalde, erreaktibo eta produktuen kontzentrazioen menpekoa da, eta erreakzio-ordena deritzen potentzietara igotzen dira. Oro har, erreakzio honen abiadura:

$$aA + bB \rightarrow Cc + dD$$

era honetan idatz daiteke:

$$(-r_A) = \frac{dc_A}{dt} = k(c_A)^a(c_B)^\beta \qquad (7.4.)$$

α eta β izanik Aren eta Bren erreakzio-ordenak, hurrenez hurren, eta $n = \alpha + \beta$ izanik erreakzioaren ordena totala edo globala. k proportzionaltasun konstantea, abiadura konstantea edo erreakzioaren abiadura espezifikoa da, tenperatura konstantean. Zeinu negatiboak A kontsumitzen ari den erreaktibo bat dela adierazten du (t denbora handitzean, c_A txikitu egiten da; beraz, $dc_A/dt < 0$).

Erreakzio-ordenak ez du zertan bat etorri koefiziente estekiometrikoekin (a eta b); izan ere, abiadura-ekuazioaren eta lorturiko datu esperimentalen arteko doitze onenetik zehazten da, eta, gainera, kantitate enpirikoa da, zenbaki osoa, frakzio bat, zenbaki negatiboa edo zero izan daitekeena. Bestalde, koefiziente estekiometrikoek erreakzioan parte hartzen duten espezieen kantitate molarrak adierazten dituzte, eta ez dute kontuan hartzen bukaerako produktuak jatorriko erreaktiboetatik abiatuta eratzen direla, etapa sinple batzuen edo oinarrizko erreakzioen segida batzuen bidez (erreakzioaren mekanismoa).

Erreakzioaren mekanismoa ezaguna bada, erreakzio bat gertatzeko posible da aldi berean konbina daitezkeen erreakzionatzaile molekulen kopuru minimoa (molekulartasuna) zehaztea; beraz, oinarrizko erreakzioen erreakzio-ordena bat dator erreakzioaren molekulartasunarekin. Ondorioz, ekuazio zinetikoaren eta estekiometrikoaren arteko konparaketa baliagarria izan daiteke, printzipioz, erreakzio bat elementala den ala ez ezartzeko.

Adibidea:

- Erreakzio elementalak: ekuazio zinetikoa ekuazio estekiometrikoarekin bat dator.

$$A + B \rightarrow R \qquad (-r_A) = k.c_A.c_B$$

- Erreakzio ez-elementalak: ekuazio estekiometrikoa eta zinetikoa ez datoz bat.

$$H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr \qquad (r_R) = \frac{k_1 c_A c_B^{1/2}}{k_2 + c_R / c_B}$$

(A) (B) (R)

Abiadura-ekuazioen analisia

Ekuazio zinetiko osoa lortzeko (erreakzio-ordena eta abiadura konstante espezifikoa), oinarri teorikoetatik edo erreakzioan zehar aldatuz doan edozein propietateren neurketa esperimentaletatik abia gaitezke.

Sistema homogeneoetan, datu esperimentalak lortzeko, guztiz nahasiriko erreaktore ez-jarraitu bat erabiltzen da, era isotermoan lan egiten duena.

Emandako ekuazio zinetikoaren analisia eta hura zehazteko datu esperimentalen interpretazioa bi metodoren bidez egin daiteke: metodo integrala eta metodo diferentziala.

Metodo integralean, beharrezkoa da aukeratutako adierazpen zinetikoa integratzea, kontzentrazioaren balioak denboraren funtzioan lortzeko eta datu esperimentalekin konparatu ahal izateko.

Era horretan, erregimen isotermoan operatzen duen eta bolumen konstantea duen sistema batean, kontzentrazioaren menpeko terminoetan adieraz daiteke A erreakzionatzailea zer abiaduratan desagertzen den:

$$(-r_A) = -\frac{dc_A}{dt} = k.f(c_A) \qquad (7.5.)$$

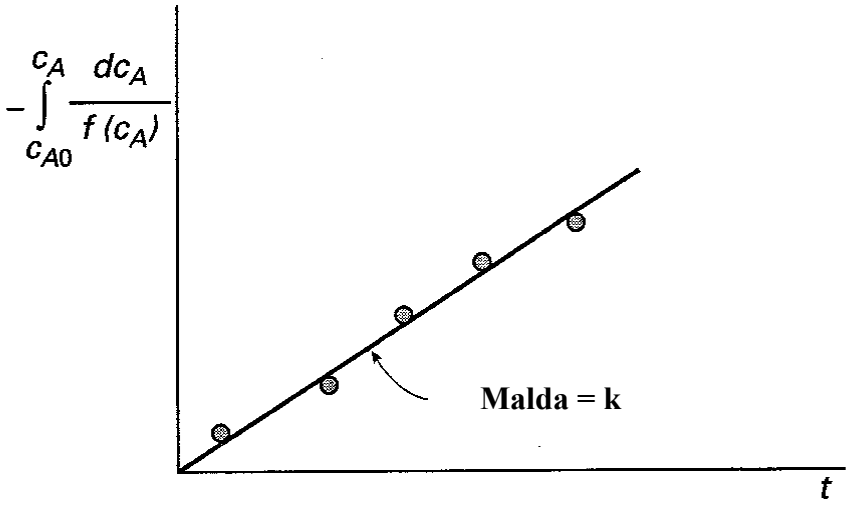
Non, behin aldagaiak banatuta, era honetan integra daitekeen:

$$-\int_{CA_o}^{C_A} \frac{dc_A}{f(c_A)} = k\int_0^t dt = kt \qquad (7.6.)$$

C_{Ao} t = 0rako hasierako kontzentrazioa izanik.

(7.5.) ekuazioaren integrazioa grafikoki edo analitikoki egin daiteke. (7.6.) integralaren zenbakizko balioak —datu esperimentaletatik abiatuta lortuak— denborarekin doitu eta gero, k malda duen jatorritik pasatzen den lerro zuzen bat lortzen bada, proposaturiko ekuazioa baliagarritzat har daiteke (7.2. irudia). Lerro zuzenik lortzen ez bada, beste ekuazio zinetiko bat proposatu beharko da.

Metodo integrala bereziki aplikagarria da adierazpen zinetiko errazak ditugun kasuetarako edo datu kopuru handirik ez dugun kasuetarako.



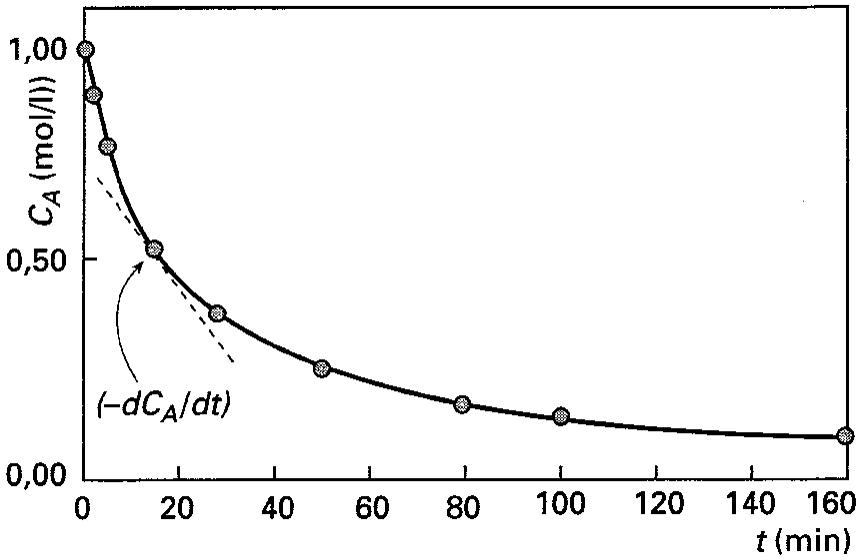
7.2. irudia. Ekuazio zinetikoaren analisi-metodo integrala

Bestalde, metodo diferentzialean, aurretik emandako eta behatutako erreakzio-abiaduren arteko konparaketa egiten da, eta, ondorioz, behatutako erreakzio-abiadurak kontzentrazio-datu esperimentalen diferentziala kalkulatuz lortu behar dira, eta, horrela, dagozkion ($-r_A$) adierazpenak lortzen dira. Prozedura hori datu esperimentalei egokitzen zaien ekuazio zinetikoa ondorioztatzeko erabiltzen da; izan ere, portaera zinetiko konplexuak ditugunean, metodo integrala baino erabilgarriagoa da, datu kopuru handiagoa izatea eskatzen duen arren.

Kontzentrazio jakin batzuentzat lorturiko maldak ($-dc_A/dt$) erreakzio-abiadurak dira, eta, (7.5.) ekuazioaren arabera, haiei dagozkien c_A balioen aurrean ebaluatzen dira. Era horretan, lerro zuzena lortzen bada, ekuazio zinetikoa datu esperimentalekin bat dator, eta maldatik erreakzio-ordenaren balioa lortzen da:

$$(-r_A) = k.\ c_A^{\,n}$$

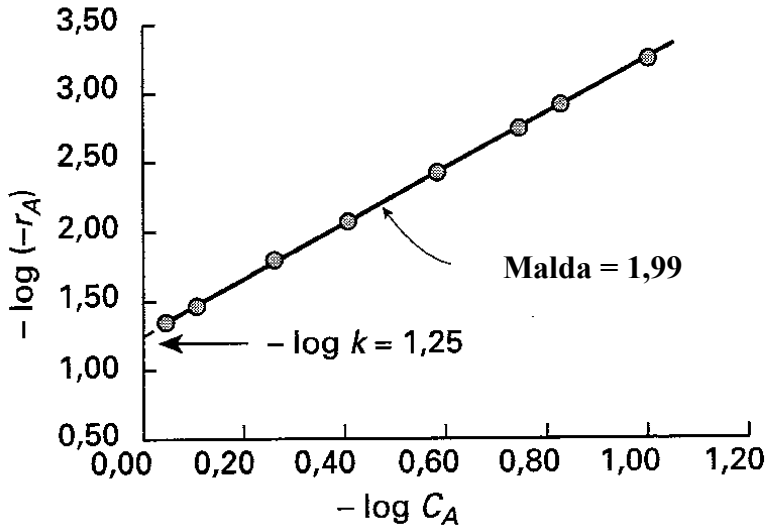
$$\log(-r_A) = \log k + n.\ \log c_A \qquad (7.7.)$$



7.3. irudia. Erreakzio-abiadurak lortzeko metodoa

A erreaktiboaren kontzentrazioak denborarekin duen bilakaera adierazten du 7.3. irudiak. Irudian, kurbaren edozein puntutako malda erreakzio-abiadurari ($-dc_A/dt$) dagokio.

(7.7.) ekuazioaren arabera, malda horien logaritmoak kontzentrazioaren logaritmoen aurrean adieraztean, lerro zuzen bat lortzen da, zeinaren maldak adierazten duen erreakzio-ordena eta haren ordenatuak jatorrian abiadura konstantea, 7.4. irudian adierazten den moduan.



7.4. irudia. Metodo diferentziala: abiadura konstantearen eta erreakzio-ordenaren ondorioztapena

7.1. Erreaktore ez-jarraitu homogeneoa

Erreaktore ez-jarraitu baten erreaktiboak operazioaren hasieran sartzen dira, eta, behin erreakzioa gertatuta, erreakzioaren ondoriozko produktuak ateratzen dira. Beraz, aldagai guztiak (kontzentrazioa, tenperatura, etab.) aldatu egiten dira denborarekin, bukaeran balio batzuk lortzen dituzten arte.

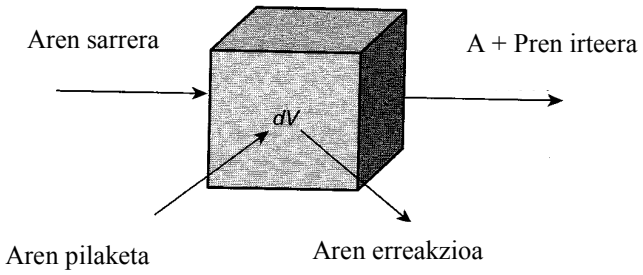
Erreaktore mota horien diseinuan, funtsezkoa da kalkulatzea zenbat denbora behar den konbertsio jakin bat lortzeko. V bolumen ezaguneko erreaktore batean, materia-balantzearen ekuaziotik abiatuta ezartzen da erreakzio-denbora.

7.5. irudiaren arabera, dt denbora batean erreaktorearen dV bolumen-elementua kontuan hartzen bada, era honetan adieraz daiteke A erreakzionatzaile batek zer aldaketa izango duen elementu horretan:

[dV elementu diferentzial batean akumulatutako A kantitatea] = [dV elementu diferentzialean sartzen den A kantitatea - [dt denbora tartean dV-tik irteten den A kantitatea] - [dt denboran dV-n erreakzionatzen duen A kantitatea] (7.8.)

akumulazioa = sarrera - irteera + eraketa

Ikusten denez, eraketa terminoa negatiboa da osagaia erreakzio kimikoz desagertzen denean (A erreakzionatzailea) eta positiboa agertzen denean (P produktua).



Erreakzioa: A → P

7.5. irudia. dV bolumeneko elementu baten A osagai baten materia-balantzea

Konposizioa denborarekin aldakorra den arren, uniformea da (nahaste osoa), eta A erreakzionatzailearen balantzearen erreferentzia erreaktorearen V bolumen guztia izan daiteke (hau da, erreaktoreko jariakinaren bolumena). Era berean, sistematik jariakinik sartzen eta irteten ez denez erreakzioak irauten duen denboran (7.6. irudia), haiei dagozkien balantzearen sarrerako eta irteerako terminoak anulatu egiten dira, eta, beraz, honela sinplifikatuta geratuko da:

[dt denboran dVn akumulaturiko Aren kantitatea] = - [dt denboran dVn erreakzionatzen duen A kantitatea] (7.9.)

Eraketa terminoa negatiboa da, A osagaia erreakzio kimikoz desagertzen baita.
Termino biak era honetan adieraz daitezke:

- Desagerpena erreakzioz (mol/s):

$$(-r_A)V \tag{7.10.}$$

- Akumulazioa (mol/s):

$$\frac{dN_A}{dt} = \frac{d[N_{Ao}(1-x_A)]}{dt} = -N_{Ao}\frac{dx_A}{dt} \tag{7.11.}$$

$(-r_A)$ izanik erreakzio kimikoz A desagertzeko abiadura (mol A/m^3.s), x_A izanik Aren konbertsioa, eta N_A izanik erreakzionatu gabe geratzen diren Aren molak.

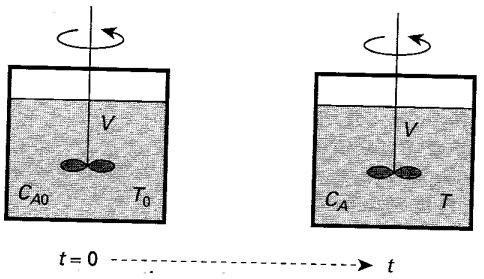
Beraz, (7.9.) ekuazioan ordezkatuz, materia-balantzea era honetan adieraziko da:

$$(-r_A)V = N_{Ao}\frac{dx_A}{dt} \tag{7.12.}$$

Eta haren integrazioak adierazpen honetara garamatza:

$$t = N_{Ao}\int_0^{x_A}\frac{dx_A}{(-r_A)V} \tag{7.13.}$$

Ekuazio orokor horrek konbertsioaren eta erreakzio-denboraren arteko erlazioa adierazten du, eta erreaktore ez-jarraituaren diseinu-ekuazioa osatzen du. Ikusten denez, ekuazioak aukera ematen du konbertsio jakin bat (x_A) lortzeko beharrezkoa duen denbora kalkulatzeko, erreaktorearen bolumena finkatzen bada; halaber, beharrezkoa den erreaktorearen bolumena kalkulatzeko aukera ere ematen du, x_A konbertsio jakin bat lortzeko emandako t denbora batean.



Erreakzio-denbora

N_{Ao} (Aren hasierako molak) N_A (Aren molak)

$X_{Ao} = 0$ $X_A = \frac{N_{Ao} - N_A}{N_{Ao}}$

7.6 irudia. Erreaktore ez-jarraitua

Ekuazioa sinplifikatu egin daiteke fase likidoko erreakzioen kasuan, non jariakinaren dentsitatea ia konstante mantentzen den eta, beraz, erreakzio-nahastearen bolumen-aldaketa hautemanezina den. Horregatik, V = ktea. izatean, (7.13.) ekuazioa era honetan idatz daiteke:

$$t = \frac{N_{Ao}}{V}\int_0^{x_A}\frac{dx_A}{(-r_A)} = c_{Ao}\int_0^{x_A}\frac{dx_A}{(-r_A)} \qquad \text{(V = ktea.)} \qquad (7.14.)$$

Bolumen konstantean gertatzen diren erreakzioetan, hobe da aurreko ekuazioaren integrala kontzentrazioen funtzioan adieraztea. Horretarako, konbertsioaren eta kontzentrazioaren arteko erlazioa ezagututa:

$$c_A=c_{Ao}(1-x_A); \qquad dc_A=-c_{Ao}dx_A \qquad (7.15.)$$

(7.14.) ekuazioa era honetan adierazi ahal izango da:

$$t = -\int_{C_{Ao}}^{C_A}\frac{dc_A}{(-r_A)} \qquad \text{(V = ktea.)} \qquad (7.16.)$$

Presio eta tenperatura konstantean, nahastearen bolumena erreakzioan zehar aldatzen denean — adibidez, mol kopuruaren handitzearekin edo txikitzearekin fase gaseosoan gertatzen diren erreakzioetan—, baldintza hori kontuan eduki behar da, eta orduan, (7.13.) ekuazioko erreakzio-nahastearen bolumena erreakzioaren aurrerakuntzaren funtzioan adierazten da:

$$V = V_o(1 + \varepsilon_A x_A) \qquad (7.17.)$$

ε_A izanik bolumenaren aldaketa erlatiboa konbertsioarekin: $\varepsilon_A = \frac{V_{konbertsioosoa} - V_{konbertsiorikgabe}}{V_{konbertsiorikgabe}}$

(7.18.)

Gas-fasean gertatzen den 2 A → B erreakzioa mol kopuruaren (bolumena) txikitzearekin gertatzen da, eta ε_A-k honako balio hau hartzen du: $\varepsilon_A = \frac{1-2}{2} = -0.5$

Beraz, (7.13.) ekuazioa honela geratzen da:

$$t = N_{Ao}\int_0^{x_A}\frac{dx_A}{(-r_A).V_o.(1+\varepsilon_A x_A)} = c_{Ao}\int_0^{x_A}\frac{dx_A}{(-r_A)(1+\varepsilon_A x_A)} \qquad (7.18.)$$

Erreakzioak bolumen-aldaketarekin batera gertatzen direnez, $(-r_A)$ terminoak baldintza hori bete behar du, eta c_A kontzentrazioa era honetan definituta geratzen da:

$$c_A = \frac{N_A}{V} = \frac{N_{Ao}(1-x_A)}{V_o(1+\varepsilon_A x_A)} = c_{Ao}\frac{(1-x_A)}{(1+\varepsilon_A x_A)} \qquad (7.19.)$$

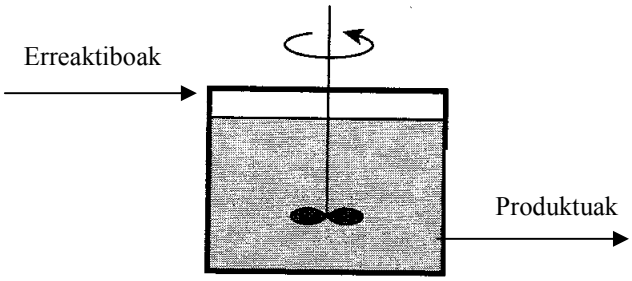
7.1. taulan, bolumen aldakorreko erreaktore ez-jarraituen eta bolumen konstanteko erreaktore ez-jarraituen ekuazio zinetiko sinpleen forma integratuak erakusten dira.

7.1. taula. Erreaktore ez-jarraituetan ekuazio zinetikoen forma integratuak

Erreakzioa	Abiadura-ekuazioa	Forma integratua
	Erreakzio itzulezinak (bolumen aldakorra)	
Zero ordena	$(-r_A) = k$	$\frac{c_{Ao}}{\varepsilon_A}\ln(1+\varepsilon_A x_A)$
1. ordena	$(-r_A) = k\frac{c_{Ao}(1-x_A)}{(1+\varepsilon_A x_A)}$	$-\ln(1-x_A) = kt$
2. ordena	$(-r_A) = \frac{kc_{Ao}^2(1-x_A)^2}{(1+\varepsilon_A x_A)^2}$	$\frac{(1+\varepsilon_A)x_A}{(1-x_A)} + \varepsilon_A \ln(1-x_A) = kc_{Ao}t$
	Erreakzio itzulezinak (bolumen konstantea)	
Zero ordena	$(-r_A) = k$	$c_{Ao}x_A = kt$
1. ordena	$(-r_A) = kc_A$	$-\ln(1-x_A) = kt$
2. ordena	$(-r_A) = kc_A^2$	$\frac{1}{c_{Ao}}\frac{x_A}{1-x_A} = kt$

7.2. Nahaste perfektuzko erreaktoreak eta erreaktore tubular jarraituak

Arestian deskribatutako erreaktore ez-jarraituaren ereduak sarrerako korronte bat (erreakzionatzaileak) eta irteerako korronte jarraitu bat izango balitu, kargarako eta deskargarako etapak desagertu eta erreaktore ideal baten eredu berri bihurtuko litzateke. Eredu horri nahaste perfektuzko erreaktore jarraitu edo irabiatutako tanke erreaktore deritzo. 7.7. irudiak erreaktore mota horien eskema bat erakusten du.



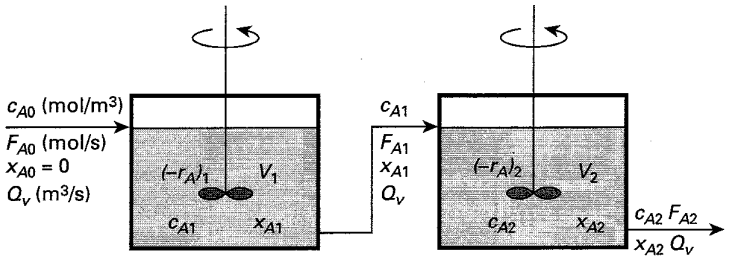
7.7. irudia. Nahaste perfektuzko erreaktorea

Aurreko kasuan bezala, erreaktoreak badu irabiagailu bat erreaktiboen nahasketa perfektua lortzeko, eta, ondorioz, produktuen korronteak, era jarraituan erretiratzen denak, erreaktorearen

edukiaren konposizio berdina du. Normalean, erreaktoreak erregimen egonkorrean lan egiten du, eta, ondorioz, aldagai guztiak mantendu egiten dira denborarekin.

Erreaktore hori da fase likidoan gertatzen diren erreakzioetarako egokiena, eta industria kimiko organikoan erabiltzen da maiz. Era berean, erreakzionatzaileak tankean oso azkar nahasten direnez, haren tenperatura zailtasun handiegirik gabe kontrola daiteke.

Tanke irabiatu motako erreaktore jarraitua diseinatzeko, materia-balantzea berriro ezarri behar da erregimen egonkorrean (7.8. irudia):



7.8. irudia. A osagai batekiko materia-balantzea nahaste osoko erreaktoreetan

[akumulazioa] = [sarrera] – [irteera] + [eraketa] =

$$0 = F_{Ao} - F_{Ao}(1-X_A) - (-r_{A1})V_1$$

$$F_{Ao}x_{A1} = (-r_A)_1 V_1 \qquad \text{(mol A/s)}$$

$$\frac{V_1}{F_{Ao}} = \frac{x_{A_1}}{(-r_A)_1} \qquad (m^3s/\text{mol A}) \qquad (7.20.)$$

Diseinu-ekuazio horrek erreaktoreak x_{A1} konbertsio bat lortzeko beharrezko duen V_1 bolumena kalkulatzeko aukera ematen du, eta kontzentrazioaren funtzioan adieraz daiteke, $C_{A1} = C_{Ao}(1-x_{A1})$ izatean:

$$\frac{V_1 c_{Ao}}{F_{Ao}} = \frac{c_{Ao} - c_{A1}}{(-r_A)_1} \qquad \text{(s)} \qquad (7.21.)$$

Ekuazio horren unitateak denbora bati dagozkio, eta *denbora espaziala* (τ) edo tankearen bolumenaren eta emari bolumetrikoaren (Q_v) arteko zatidura deritzo:

$$\tau_1 = \frac{V_1}{Q_v} = \frac{V_1 c_{Ao}}{F_{Ao}} = \frac{c_{Ao} - c_{A1}}{(-r_A)_1} \qquad \text{(s)} \qquad (7.22.)$$

Nahaste perfektuzko erreaktoreak seriean

Nahaste perfektuzko erreaktore-serieen konfigurazioa erreakzioari onura handiagoa ateratzeko erabiltzen da.

Erreaktoreak seriean ditugunean (7.8. irudia), bigarren tankerako elikadura partzialki bihurtuta sartzen da erreaktorean (F_{A1} emari molarra), eta, beraz, zera izango dugu:

$$\frac{V_2}{F_{A1}} = \frac{x_{A2}}{(-r_A)_2} \tag{7.23.}$$

$$\tau_2 = \frac{V_2 c_{A1}}{F_{A1}} = \frac{c_{A1} - c_{A2}}{(-r_A)_2} = \frac{c_{A1} x_{A2}}{(-r_A)_2} \tag{7.24.}$$

Tanke kopuru handiago bat erabiltzen bada, ekuazio kopuru baliokidea ezarri beharko da.

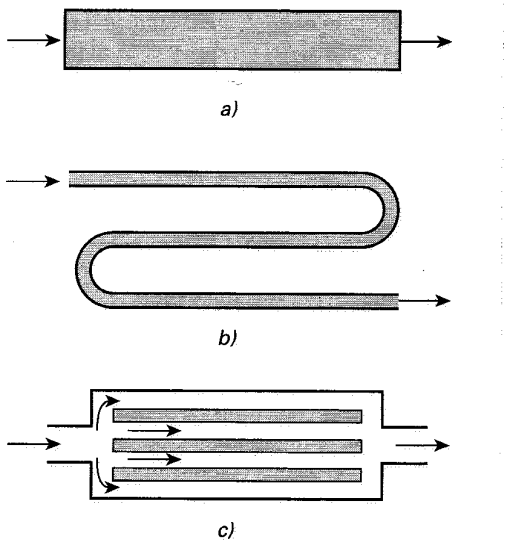
Adierazpen guztiak baliagarriak dira bai dentsitate konstanteko kasuetarako, bai bolumen-aldaketa gertatzen den kasuetarako. Azken horretan, $c_A$rako ekuazioa (7.19.) erabili behar da.

Erreaktore jarraitu tubularrak edo tutu-itxurakoak

Erreaktore homogeneo idealen beste eredu bat, operazio jarraituetan oso erabilia, da fluxuko erreaktore tubularra edo pistoi-fluxuko erreaktorea. Jariakinak erreaktorea zeharkatzen du, fluxu-ordenatuari jarraituz, nahasterik gabe, pistoi batek zilindro batean duen modelua jarraituz. Jariakinaren elementu guztiek denbora bera behar dute erreaktorea zeharkatzeko, eta ez dago ez lehentasunezko biderik, ez atzera-egiterik. Beraz, propietate guztiak berdinak dira zeharkako sekzio guztietan, baina aldatu egiten dira luzetarako ibilbidean zehar. Ezaugarri ideal horiek betetzeko, beharrezkoa da dispertsio axiala (fluxuaren norabidean) hautemanezina izatea eta norabide erradialean nahaste osoa egotea.

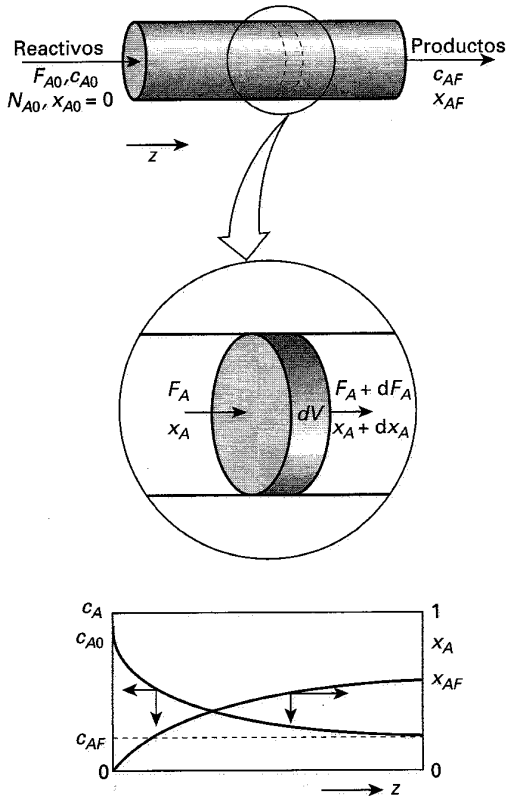
Erreaktore tubularrek hainbat konfigurazio izan ditzakete, 7.9. irudian erakusten den moduan: betegarri bat izan dezakete (adibidez, pikor-itxurako solidoa), luzera/diametroa erlazio oso altua izan dezakete (kromatografiako zutabeak edo labe baten barruko hodiak), edo gainazala/bolumena erlazio altua izan dezakete, tenperatura hobeto kontrolatzeko (erreaktore multitubularrak).

Erreaktore tubularrak baliagarriak dira gas-fasean gertatzen diren erreakzioak eta erreaktore ez-jarraituetan jarraitzen zailak diren erreakzio azkarrak aztertzeko. Erabilgarriak dira, halaber, ohantze finko bat (pikor-itxurako katalizatzailea, etab.) behar duten erreakzio heterogeneoen garapenerako.



7.9. irudia. Pistoi-fluxuko erreaktore tubularraren konfigurazio motak: a) ohiko erreaktorea; b) erreaktore "kapilarra" edo seriean kokaturiko hodien erreaktorea; c) erreaktore multitubularra.

Erreaktore tubular batean, diseinuko oinarrizko ekuazioa A erreakzionatzaile batekiko materia-balantzetik abiatuta lortzen da. Balantze hori ezartzen da, hain zuzen, homogeneotasuna duen bolumen baterako, hau da, dV bolumena duen elementu baterako (7.10 irudia).



7.10. irudia. Pistoi-fluxuko erreaktorea. dV elementu diferentziala eta kontzentrazio-profilak

Erregimen egonkorrean, F_A A erreaktibo baten elikadura molarra bada (mol/s), materia-balantze diferentziala honako hau izango da:

[akumulazioa] = [sarrera] – [irteera] + [eraketa]

$$0 = F_A - (F_A + dF_A) - (-r_A)dV \qquad (7.25.)$$

$$-dF_A = (-r_A)dV \qquad \text{(mol A/s)} \qquad (7.26.)$$

Hau kontuan hartzen bada:

$$F_A = F_{Ao}(1-x_A);\ dF_A = -F_{Ao}dx_A \qquad (7.27.)$$

(7.26.) ekuazioa era honetan geratuko da:

$$F_{Ao}dx_A = (-r_A)dV \qquad (7.28.)$$

Eta adierazpen hori integratzea beharrezkoa da erreaktorearen V bolumena lortzeko. Ondorioz, zera lortzen da:

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \int_0^{x_{AF}} \frac{dx_A}{(-r_A)} \qquad (7.29.)$$

Erreakzio-nahastearen dentsitatea konstante mantentzen bada, aurreko ekuazioa kontzentrazioaren funtzioan idatz daiteke. Izan ere:

$$x_A = \frac{c_{Ao} - c_A}{c_{Ao}} \ ; \qquad dx_A = -\frac{dc_A}{c_{Ao}} \qquad (7.30.)$$

Eta, beraz:

$$\frac{V}{F_{Ao}} = -\frac{1}{C_{Ao}} \int_{c_{Ao}}^{c_{AF}} \frac{dc_A}{(-r_A)} \qquad (7.31)$$

Ekuazio hori nahaste osoko erreaktore jarraituaren (7.21.) analogoa da, baina era diferentzialean.

Aurreko diseinuko ekuazioak, (7.29.) eta (7.31.), denbora espazialaren (τ) funtzioan ere adieraz daitezke.

$$\tau = \frac{V}{Q_v} = c_{Ao} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(-r_A)} \qquad (7.32.)$$

$$\tau = \frac{V}{Q_v} = -\int_{c_{Ao}}^{c_{AF}} \frac{dc_A}{(-r_A)} \qquad (7.33.)$$

Adierazpen guztiak integratu eta gero, erreaktore tubularrak beharrezko duen bolumena kalkula daiteke, x_A konbertsio bat edo c_{AF} bukaerako kontzentrazio bat lortzeko, kontzentrazioaren hasierako ezaugarriak eta emari bolumetrikoa ezagututa.

Denbora espaziala zehazteko, zinetika sinpleen kasuan, aurreko ekuazioen integrazio analitikoa egin daiteke. Ildo horretan, mol zenbakiaren aldaketarekin gertatzen diren erreakzio itzulezinetan, hauek dira adierazpen integratu sinpleenak:

zero ordenako erreakzio homogeneoa

$$k\tau = c_{Ao} - c_A = c_{Ao}x_A \qquad (7.34.)$$

lehenengo ordenako erreakzio itzulezina

$$k\tau = -(1+\varepsilon_A)\ln(1-x_A)-\varepsilon_A x_A \qquad (7.35.)$$

Dentsitatea konstantea bada erreaktore guztian, denbora espaziala bat dator erresidentzia-denborarekin. Sistema horietan, pistoi-fluxuko erreaktorearen diseinu-ekuazioak (7.32. eta 7.33.) bat datoz bolumen konstanteko erreaktore ez-jarraituaren ekuazioekin (7.14. eta 7.16.), eta horrek lehenengoen denbora espaziala bigarrenen erreakzio-denborarekin bat datorrela frogatzen du.