

8. GAIA MASAREN GARRAIORAKO MEKANISMOAK

GAI HAU IKASTEAN GAITASUN HAUEK LORTU BEHARKO DITUZU:

- 1. Fick-en legea erabili.
- 2. Barreiapen mota desberdinak identifikatu.
- 3. Barreiapen-abiadura kalkulatu.
- 4. Barreiapen koefizientea esperimentalki neurtu.
- 5. Konbektzioz ematen den masa garraioaren abiadura kalkulatu.

Masaren garraioan oinarritutako prozesuek garrantzi handia daukate ingeniaritza kimikoan. Adibidez, industria kimikoan, lehengaiek purutasun-maila bat behar dute; erreaktore kimikoaren irteerako nahastea (produktuak, bihurtu gabeko lehengaia, azpiproduktuak...) bereizi egiten da. Konposatu kimikoen nahasteak bereizteko, mugimendu kantitatearen garraioan oinarritutako eragiketak (iragazketa, jalkipena eta abar) edo masaren garraioan oinarritutako eragiketak erabiltzen dira. Lehenengoak nahaste heterogeneoak bereizteko eta bigarrenak nahaste homogeneoak bereizteko erabiltzen dira. Masaren garraioan oinarritutako bereizte-eragiketak dira, besteak beste, destilazioa, absortzioa eta erauzketa.

Eragiketa horiek egiteko ekipoak diseinatzeko (tamaina jakiteko, alegia), prozesuaren abiadura jakin behar da. Ondoren ikusiko den bezala, masaren garraiorako zenbait mekanismo daude, eta prozesuaren abiaduran eragin nabarmena dute. Masaren garraiorako mekanismoak barreiapen molekularra eta konbekzioa dira.

8.1 ABIADURA-LEGEA MASAREN GARRAIOAN

Beroaren garraioan gertatzen den bezala, masaren garraioa gerta dadin indar eragilea behar da, hau da, sistemak orekatik aldenduta egon behar du. Nahaste bateko eremu bitan A osagaiaren kontzentrazioak $C_{A,1}$ eta $C_{A,2}$ badira, biak desberdinak diren bitartean masaren garraioa sortuko da, eta indar eragilea $\Delta C_A = C_{A,1} - C_{A,2}$ izango da $(C_{A,1} > C_{A,2}$ bada).

Lege zinetikoaren arabera,

$$N_{A}\left(\frac{mol}{denbora}\right) = \frac{\text{indar eragilea}}{\text{erresistentzia}} = \frac{\Delta C_{A}}{R}$$
(8.1)

Eratorriko den masa-jarioaren abiadura (N_A) indar eragilearekiko proportzionala eta sistemak eskaintzen duen eragozpen edo erresistentziarekiko alderantziz proportzionala da. Masa-transferentzia gertatzen den mekanismoaren araberakoa da erresistentzia.

8.2 BARREIAPEN MOLEKULARRA NORABIDE BAKARREAN: FICK-EN LEGEA

Jariagaiaren muinean, molekula indibidualen ausazko eta ordenarik gabeko mugimenduak konposatu baten mugimenduan eragiten duen prozesuari **barreiapen molekular** deritzo. Jariagaiaren muinean, molekulak lerro zuzenean mugitzen dira, eta ibilbidean beste molekula batzuekin (berdinak edo beste konposatu kimiko baten molekulak) talka egin dezakete, eta beren abiadura eta norabidea aldatu.

8.1 irudiko sisteman, A eta B osagaien nahaste bitarra dago tenperatura eta presio konstantean. Sistemaren erdiko hesiak bi eremu bereizten ditu: ezkerreko eremua, A osagaian kontzentratua, eta eskuineko eremua, B osagaian kontzentratua.



8.1. irudia. Nahaste bitar baten barreiapen molekularra.

(8.3)

Zer gertatzen da sistema horretan barrera desagertzean? Molekulen norabide guztietako etengabeko mugimenduagatik, A eta B molekulak eremu batetik bestera pasako dira. A molekula gehienak ezkerreko eremuan daudenez, ezkerretik eskuinera alderantzizko noranzkoan baino molekula gehiago mugituko dira (Bren kasuan, alderantziz). Masa-garraio hori **barreiapen molekular** deritzon mekanismoaren bidez gertatzen da, eta beti kontzentrazio handiagoko eremutik kontzentrazio baxuagoko eremurantz gertatzen da. Barreiapenak eremu guztian kontzentrazioa uniforme izan arte irauten du. Beroaren garraiorako eroapen termikoaren baliokidea da.

Sinplifikazio gisa, demagun kontzentrazio-gradientea norabide bakarrean gertatzen dela (*Z* norabidea). A eta B osagaiek osatutako nahaste bitarraren muinean, A osagaiaren barreiapen-abiadurak Fick-en legeari jarraitzen dio (*Z* norabidea kontzentrazio-diferentzia dagoen norabidea izanik):

$$J_{A} = -D_{AB} \cdot \frac{dC_{A}}{dZ}$$
(8.2)

 J_A sistemaren mol-zentroarekin batera mugitzen den erreferentzia-sistema batekiko A osagaiaren barreiapen-abiadura da azalera-unitateko; C_A A osagaiaren kontzentrazioa; Z barreiapena gertatzen den norabidea; eta D_{AB} barreiapen-koefizientea.

 D_{AB} koefizienteak A eta B osagaiez osatutako nahaste bitar baten muinean A osagaiak barreiatzeko duen erraztasunaren berri ematen du. Azalera barreiapen-norabidearekiko perpendikularra da. Fick-en legean agertzen den zeinu negatiboak adierazten du jarioaren noranzkoa eta kontzentrazio-gradientearen noranzkoa desberdinak direla.

(8.2) ekuazioak ibilbide diferentzialean gertatzen den kontzentrazio-aldaketa diferentziala ematen du. Luzera finitu batean gertatzen den barreiapena kalkulatzeko, Fick-en legea integratu beharra dago.



8.2. irudia. Nahaste bitar baten barreiapen molekularra Z norabidean.

Fick-en legean agertzen den kontzentrazio-diferentzia barreiapena sorrarazten duen indar eragilea da. Izendatzailean agertzen den $\Delta Z/D_{AB}$ terminoak barreiapenari inguruneak berak jartzen dion eragozpena edo erresistentzia adierazten du. Hau da, D_{AB} handiagoa den heinean, masa-jarioari egiten dion erresistentzia txikiagoa da.

Nahastearen mol-zentroarekin batera mugitzen den behatzailearekiko Aren barreiapenabiadura ematen du (8.2) ekuazioak. Moletan zenbatu ordez masatan zenbatzen bada, nahastearen masa-zentroarekiko ematen da, eta j_A gisa adierazten da. Hala ere, praktikotasunari begira, erabilgarriagoa da finko dagoen behatzailearekiko adierazpena. Balio horri N_A deritzo.

Har ditzagun A eta B osagaiez osatutako nahastearen jarioa Z norabidean eta nahastearen batez besteko v abiadura. Aren mugimendua (A+B) osotasunaren translazioari dagokionaren eta Aren barreiapenari dagokionaren arteko batura da: Beraz,

$$N_{A} = C_{A} \cdot v - D_{AB} \cdot \frac{dC_{A}}{dZ}$$
(8.4)

Brentzat, berdin:

$$N_{B} = C_{B} \cdot v - D_{AB} \cdot \frac{dC_{B}}{dZ}$$
(8.5)

Osotasunaren (A+B) jarioa:

$$N = N_A + N_B = C \cdot v = (C_A + C_B) \cdot v$$
(8.6)

Kontzentrazio osoa, A eta B molekulei dagokienez, $C = \frac{N_A + N_B}{V}$ da (V bolumena izanik).

(8.4) ekuazioan ordezkatzen bada, eta $C_A/C = y_A$ (mol-frakzioa) dela kontuan izanik, adierazpen hau lortzen da:

$$N_{A} = -C \cdot D_{AB} \cdot \frac{dy_{A}}{dZ} + y_{A} \cdot \left(N_{A} + N_{B}\right)$$
(8.7)

Adierazpen hori Fick-en legea da, espazioan finko dagoen behatzaileak neurtzen duen Aren barreiapen-abiadura, alegia, mol/t·azalera.

 $-D_{AB} \cdot \frac{dC_A}{dZ}$ terminoak sistemaren mol-zentroarekiko Aren barreiapena zenbatzen du, eta $y_A \cdot (N_A + N_B)$ terminoak, berriz, finko dagoen behatzailearekiko (A+B) osotasunaren mugimendua. 8.1 taulan, Fick-en legearen adierazpenak azaltzen dira zenbait erreferentziaren arabera.

8.1 Taula. Fick-en legearen adierazpenak.

Unitatea	Behatzailearen	Adierazpena	
	erreferentzia-sistema		
mol/(azalera/denbora)	Sistemaren mol-zentroa	$J_{A} = -D_{AB} \cdot \frac{dC_{A}}{dZ}$	
mol/(azalera/denbora)	Espazioan finko	$N_{A} = -C \cdot D_{AB} \cdot \frac{dy_{A}}{dZ} + y_{A} \cdot \left(N_{A} + N_{B}\right)$	
masa/(azalera/denbora)	Sistemaren masa-zentroa	$j_{A} = -D_{AB} \cdot \frac{d\rho_{A}}{dZ}^{*}$	
masa/(azalera/denbora)	Espazioan finko	$n_{A} = -\rho \cdot D_{AB} \cdot \frac{dw_{A}}{dZ} + w_{A} \cdot (n_{A} + n_{B})^{*}$	
ж. · · с			

* w_i , i osagaiaren masa-frakzioa; ρ , nahastearen dentsitatea.

8.2.1 Barreiapen-koefizientearen (D_{AB}) balioespena

Fick-en legean agertzen den D_{AB} barreiapen-koefizienteak esangura fisiko hau du: A osagaiak A eta B nahastearen barnean barreiatzeko duen gaitasuna. Aldagai horren gain, tenperaturak, presioak eta sistemaren konposizioak eragiten dute. Oro har, gas-faseko nahasteen barreiapen-koefizientea likido-fasekoa baino hainbat magnitude handiagoa da, eta likido-egoerakoa, solido-fasekoa baino hainbat magnitude handiagoa. Gas-fasean molekulak elkarrengandik oso sakabanatuta daudenez, oztopo gutxi dute barreiatzeko; likido-egoeran molekulen arteko kohesioa handiagoa denez, oztopo gehiago dute; eta, azkenik, solido egoeran, oso mugikortasun txikia dute (8.3 irudia):



8.3 irudia. Barreiapen-koefizientearen balioen ordenak, materiaren egoeraren arabera, m²/s unitatean.

Maiz, zaila izaten da barreiapen-koefizientea esperimentu bidez lortzea. Horrelako kasuetan, koefizientearen balioespenak erabiltzen dira. Bibliografian, D_{AB} -ren balioa zenbatesten duten hainbat korrelazio enpiriko aurkitu daitezke A eta B osagaien propietate fisikoetan oinarrituta. Gas-faseko barreiapenerako hainbat adierazpenen artean, Gilliland-en ekuazioa azpimarratu daiteke, erabilera errazeko adierazpena baita. Bi osagairen bolumen molarrak erabiltzen ditu barreiapen-koefizientea kalkulatzeko:

$$D_{AB}(cm^{2}/s) = \frac{0,0043 \cdot T^{1,5}}{P \cdot \left(V_{A}^{\frac{1}{3}} + V_{B}^{\frac{1}{3}}\right)^{2}} \cdot \sqrt{\frac{1}{M_{A}} + \frac{1}{M_{B}}}$$
(8.8)

T = sistemaren tenperatura absolutua (K)

P = sistemaren presio totala (atm)

 V_A , V_B = A eta B osagaien bolumen molarrak bakoitzaren irakite-tenperatura normalean (cm³/mol)

 M_A , M_B = A eta B osagaien pisu molekularrak (g/mol)

Dena den, esperimentalki behatu denez, gas-faseko barreiapenean, D_{AB} -ren eta tenperatura absolutuaren eta presioaren arteko erlazioa hau da:

$$D_{AB} \propto \frac{T^{1,5}}{P} \tag{8.9}$$

Likido-egoerako nahasteetan, barreiapen-koefizientea oso sentikorra da kontzentrazioarekiko. Likido-faseko barreiapen-koefizientea kalkulatzeko, ez dago gas-fasean bezalako teoria sendorik, baina, oro har, tenperaturarekin handitzen dela eta likatasunarekin txikitzen dela behatu da:

$$D_{AB} \propto \frac{T}{\mu} \tag{8.10}$$

8.3 BARREIAPEN MOTAK

Demagun hodi batetik A osagaia doala eta hodiko puntu batean tutu estu bat ezartzen dela (8.3 irudia). Tutuaren goiko ahoa zabalik dago B osagaiaz osatutako ingurunera. Hodian eta tutuaren goiko ahoan Aren kontzentrazioa desberdina denez, A barreiatu egiten da. Egoera

geldikorrean, denbora-tarte batean, Z altueran dagoen S gainazalera sartzen diren Aren molak $Z+\Delta Z$ altuerako S gainazaletik irteten dira.



8.4 irudia. Egoera geldikorrean, A osagaiaren barreiapen molekularra B osagaiaren muinean.

$$\frac{dN_A}{dZ} = 0 \tag{8.11}$$

8 GAIA

Egoera geldikorrean, barreiapen bidezko jario molarra (N_A) berdina da barreiapena gertatzen den noranzkoko edozein distantziatan. A eta B osagaien nahaste bitarraz eratutako sistemetan, hiru egoera ager daitezke:

- (1) Osagai bakarraren barreiapena (A) osagai geldikorraren (B) barnean.
- (2) A eta B osagaien barreiapen ekimolekularra kontrako noranzkoan.
- (3) A eta B osagaien barreiapen ez-ekimolekularra kontrako noranzkoan.

8.3.1 Osagai bakarraren barreiapena (A) osagai geldikorraren (B) barnean.

Egoera hau absortzioan edo likido bat lurruntzean gertatzen da.



8.5 irudia. Egoera geldikorrean, A osagaiaren barreiapen molekularra B osagai geldikorraren muinean.

Demagun 8.5 irudiko probetaren azpialdean A likidoa (purua) dagoela, eta probetaren goiko ahoa B osagaiaz osatutako ingurunera zabalik dagoela. Likidoaren gainazalarekin kontaktuan dagoen gas-fasean (1 puntuan) Ak duen presio partziala Raoult-en legearen bidez kalkula daiteke:

$$P_{A,1} = P_A^0 \cdot \boldsymbol{X}_A \tag{8.12}$$

 $x_A = 1$ da, osagai purua delako. Beraz, 1 puntuan Aren mol-frakzioa $y_{A,1} = P_A^0 / P$ izango da. Probetaren goiko ahoa B osagaiaz betetako ingurunera lotuta dagoenez, $y_{A,2} \rightarrow 0$ dela har daiteke (probetaren goiko ahoan ia dena B osagaia da). A osagaiaren barreiapena eragiten duen indar eragilea $y_{A,1} - y_{A,2}$ da. Probetan dagoen B osagaia geldikor dagoenez:

$$N_{B} = 0 \tag{8.13}$$

Fick-en ekuazioan ordezkatuz, eta barreiapena gertatzen den 1 eta 2 gainazalen artean integratzean:

$$\int_{y_{A,1}}^{y_{A,2}} \frac{dy_A}{(1-y_A)} = \frac{N_A}{-D_{AB} \cdot C} \cdot \int_{Z_1}^{Z_2} dZ$$
(11.14)

Sistema bitarra izanik $y_A + y_B = 1$ denez:

$$N_{A} = D_{AB} \cdot C \cdot \frac{\left[y_{A,1} - y_{A,2} \right]}{\left(y_{B} \right)_{BL} \cdot \left(Z_{2} - Z_{1} \right)}$$
(11.15)

 $(y_B)_{BL}$ barreiapena gertatzen den 1 eta 2 puntuetan geldikor dagoen osagaiaren molfrakzioen batezbesteko logaritmikoa da.

Egoera geldikorrean

$$\frac{dN_A}{dZ} = -\frac{d\left(\frac{dy_A}{(1-y_A)}\right)}{dZ^2} = 0$$
(11.16)

denez, Aren kontzentrazio-profila (zehazki y_A) lortzen da Z norabidean (ikusi 8.5 irudia). Ohartu gaitezen Bren profila $y_B = 1 - y_A$ eginez lortuko dela.

$$\left(\frac{1-y_{A_2}}{1-y_{A_1}}\right) = \left(\frac{1-y_{A_2}}{1-y_{A_1}}\right)^{Z/\Delta Z}$$
(11.17)

Adibidea 8.1 adibidea

Atmosferara zabalik dagoen 2 m-ko diametroko tanga zilindriko batean bentzeno likidoa gordetzen da. Ingurunearen eta bentzenoaren tenperatura 22 ºC da. Tenperatura horretan, bentzenoaren lurrun-presioa 10,3 kN/m² dela balioets daiteke. Likidoaren gainean geldikor dagoen 10 mm-ko lodierako aire-geruza baten bitartez lurruntzen da bentzenoa. Kalkula dezagun bentzenoa lurruntzeagatik zenbat diru galtzen den egun bakoitzeko.

Datuak: bentzenoaren kostua 0,1 €/l. Bentzenoaren dentsitatea 880 kg/m³. Bentzeno-aire sistemaren barreiapen-koefizientea (22 °C, 1 atm) 0,09 cm²/s.

Ebazpena

Geldikor dagoen aire-mintzaren barneko barreiapena denez, 11.14 adierazpena erabiliko da (A bentzenoa eta B airea izanik).



Presioa baxua denez, barreiapena gertatzen den gas-faseko kontzentrazio osoa gas idealen legearekin kalkulatuko da:

 $C = P/RT = 41,33 \text{ mol/m}^3$

(1)
$$y_{A,1} = P_{A,1}/P = (P_A^0 \cdot x_{A,1})/P = 10,3 \cdot 1/101, 3 = 0,1017; y_{B,1} = 1-y_{A,1} = 0,8983$$

(2) $y_{A,1} \approx 0$ (airearen muineko bentzenoaren edukia baztertu daiteke); $y_{B,2} = 1$

$$(y_B)_{BL} = 0,9482.$$

Balio horiekin, N_A = 3,99·10⁻³ mol/sm² barreiatzen dela kalkulatzen da. Egoera geldikorrean, irudiko azalera barreiapen bidez zeharkatzen duten bentzeno-molak lurrundutako molak dira.

Airera zabalik dagoen tangaren azalera = $\pi \cdot R^2$ = 3,14 m².

Egun bakoitzean lurruntzen den bentzenoa = 1082 mol = 96 l

Galera ekonomikoa = 9,6 €/egun

8.3.2 A eta B osagaien barreiapen ekimolekularra kontrako noranzkoan.

Honelako sistemak nahaste idealen destilazioan edo erreakzio katalitikoetan ager daitezke. Destilazioan, osagai lurrunkorrenaren mol bat likidotik lurrunera igarotzen den bitartean, osagai astunenaren mol batek kontrako ibilbidea egiten du.



8.6 irudia. A eta B osagaien barreiapen ekimolekularra kontrako noranzkoan.

Demagun presio berean dauden 8.6 irudiko bi hodiak ditugula, eta batetik A osagaia eta bestetik B osagaia doazela. Puntu batean, diametro oso estuko tutu batez lotzen dira bi hodiak. Tutuko 1 eta 2 puntuen artean A-ren eta Bren indar eragile bana agertzen denez, $(y_{A,1} - y_{A,2})$ eta $(y_{B,2} - y_{B,1})$, biak barreiatuko dira, kontrakorrontean. Gainera, sistemako presioa konstante manten dadin, barreiapen ekimolekularra izango da.

$$N_{B} = -N_{A}$$

$$N_{A} = D_{AB} \cdot C \cdot \frac{\left[y_{A,1} - y_{A,2} \right]}{\left(Z_{2} - Z_{1} \right)}$$
(11.18)

Egoera geldikorrean

$$\frac{dN_{A}}{dZ} = 0 = \frac{d^{2}y_{A}}{dZ^{2}}$$
(11.19)

denez, Aren kontzentrazio-profila lortzen da Z norabidean (8.6 irudian irudikatua):

$$\left(\frac{\boldsymbol{y}_{A}-\boldsymbol{y}_{A_{1}}}{\boldsymbol{y}_{A_{2}}-\boldsymbol{y}_{A_{1}}}\right)=\frac{Z}{\Delta Z}$$
(11.20)

Adibidea 8.2 adibidea

Hodi barruko presioa 1 atm-an mantentzeko, amoniakoa daraman hodi batek aireztapen bat du airera irekita. Aireztapena 3 mm-ko diametroko eta 20 m-ko luzerako tutu estu baten bitartez egiten da. Sistema osoa 25 °C-an badago, kalkula dezagun (a) hodi-barrura sartzen den eta amoniakoa kutsatzen duen aire-emaria, (b) hoditik 0,3 kmol/h amoniakok zirkulatzen badu, airearen mol-frakzioa.

Datuak: $D_{URA-AIREA}$ (1 atm, 25 °C) = 0,28·10⁻⁴ m²/s



Ebazpena

(a) Sistema honetan amoniakoa (A) eta airea kontrakorrontean eta ekimolekularki barreiatzen direnez, 11.17 adierazpena erabiliko da.

Sistemako kontzentrazio osoa: $C = P/RT = 1 \text{ atm}/[0,082 \text{ atm} \cdot I/K \cdot \text{mol} \cdot 298 \text{ K}] = 40,92 \text{ mol/m}^3$

(1) puntua: A purutzat joko da; beraz, $y_{A,1} = 1$ (zehazki esateko, aire pixka bat izango du, baina baztertu egin daiteke, gero ikusiko denez).

(2) puntua: airea dela jo daiteke: $y_{A,1} = 0$

Ekuazioan ordezkatzen bada, $N_{NH3} = 4,05 \cdot 10^{-10}$ mol NH₃/s-ko barreiapena lortzen da. Barreiapena kontrakorrontean gertatzen denez eta ekimolekularra denez, hodira beste hainbeste aire-mol sartzen dira.

(b) Hodiko amoniakoaren jarioa: $F_{NH3} = 0.3$ kmol NH₃/s Aireztapen-hoditik $F_{AIREA} = 1.46 \cdot 10^{-9}$ kmol aire/h sartzen bada, hodi barruan airearen molfrakzioa $y_{AIREA} = 4.87 \cdot 10^{-9}$ da (erabat baztergarria).

8.3.3 A eta B osagaien barreiapen ez-ekimolekularra kontrako noranzkoan.

Honelako egoerak erreakzio kimiko katalitikoak dauden sistemetan gerta daitezke. 8.7 irudiko partikula katalitikoaren gainazalean gas-faseko $aA \rightarrow bB$ erreakzioa gertatzen da. Partikula katalitikoaren gainazalera heltzeko, A osagaiak gas-faseko muinetik katalizatzailearen gainazalera barreiatu behar du mintzaren barnean. Katalizatzailearen gainazalean erreakzioz sortutako B osagaia katalizatzailearen gainazala utzi eta gas-faseko muinera pasatzeko, katalizatzailearen inguruko mintza barreiapen bidez zeharkatu behar du. Bien barreiapena kontrakorrontean gertatzen den arren, a eta b koefiziente estekiometrikoen arabera, ekimolekularra (a = b denean) edo ez-ekimolekularra izan daiteke.





8.4 GELDIKOR DAGOEN OSAGAI BATEAN BARREIATZEN DEN LURRUN BATEN BARREIAPEN-KOEFIZIENTEA ESPERIMENTU BIDEZ LORTZEA

Tenperatura eta presioa konstante mantenduz, probeta A osagai likidoz betetzen da goiko ahotik Z_0 sakonera arte. Denbora pasatu ahala, likidoa lurrundu egiten da (Aren lurruna geldikor dagoen B osagaian barreiatzen da), eta likidoaren bolumena murriztu egiten da; hala, denborarekin, likidoaren sakonera (Z) txikitu egiten da, 8.8 irudian agertzen den bezala.

A osagaiaren masa-balantzearen arabera, lurruntzen diren A-ren molak barreiatu egingo dira:

$$-\left(\rho_{A,lik}\cdot M_{A}\right)\cdot A\cdot \frac{dZ}{dt} = -C\cdot D_{AB}\cdot \frac{\left(y_{A,1} - y_{A,2}\right)}{\left(y_{B}\right)_{BL}\cdot Z}$$

$$(8.21)$$

Adierazpen hori zenbait denboratarako integratzen bada:

$$\left(\frac{t}{\Delta Z}\right) = M \cdot \Delta Z + 2 \cdot M \cdot Z_{0}$$

$$M = \frac{1}{2} \cdot \frac{\left(\frac{\rho_{A,lik}}{M_{A}}\right) \cdot (y_{B})_{BL}}{C \cdot D_{AB} \cdot (y_{A,1})}$$
(8.22)

 M_A eta $\rho_{A,lik}$ A osagaiaren pisu molekularra eta likido-faseko dentsitatea dira, hurrenez hurren. Probetaren goiko ahoan B osagaiaren jario motela eragiten bada barreiapennorabidearekiko perpendikularrean (probetaren barruan zurrunbilorik sortu gabe), $y_{A,2} \rightarrow 0$ dela har daiteke.



8.8 irudia. Barreiapen-koefizientea esperimentu bidez lortzeko muntaia.

Une batzuetan ΔZ neurtuz, $t/\Delta Z$ vs. ΔZ datuak irudikatzen dira, eta goiko ekuazioarekin doitzen dira. Maldatik (*M*), D_{AB} -ren balioa kalkula daiteke.

Adibidea 8.3 adibidea

Atmosferara zabalik dagoen probeta bat 48 °C-an dagoen CCl₄-z betetzen da, eta likidoaren mailak denborarekin duen aldaketa (*Z* - *Z*₀) neurtu da. Kalkula dezagun karbono tetrakloruroak airean duen barreiapen-koefizientearen balioa, laneko baldintzetan. Datuak: $\rho_{CCl4,lik} = 1,54 \text{ kg/l}$ $P^{0}_{CCl4}(48 \text{ °C}) = 282 \text{ mmHg}$

t(s)	0	1560	11100	27360	80160	119100	165600	203400	289320
<i>Z - Z₀</i> (m)	0	0,0025	0,0129	0,0232	0,0439	0,0547	0,067	0,0738	0,0903

Ebazpena

A: karbono tetrakloruroa; B: airea.

 $\frac{t}{Z-Z_0}$ kalkulatuko da, ondoren (Z - Z_0)-rekiko irudikatzeko.



(2) puntuan: $y_{A,2} \approx 0 \rightarrow y_{B,2} \approx 1$ (1) puntuan: Raoult-en legetik, $y_{A,1} = 0,371$ $y_{B,1} = 0,629$ $(y_B)_{BL} = 0,80$ $C = P/RT = 37,99 \text{ mol/m}^3$ 8.21 ekuaziotik, $D_{AB} = 0,0946 \text{ cm}^2/\text{s}.$

8.5 KONBEKZIOZ MASAREN GARRAIOA

Demagun A eta B osagaien nahastea X norabidean jariatzen dela (8.9 irudian), eta Aren kontzentrazioa $C_{A,\infty}$ dela. Une batean, gainazal solido lau baten gainetik pasatzen da. Gainazal solidoan Aren kontzentrazioa $C_{A,S}$ bada ($C_{A,S} > C_{A,\infty}$ izanik), Z norabidean — jarioarekiko perpendikularra da— Aren kontzentrazio-gradientea garatzen da, muga-geruza garatzen den heinean. Gainazal solidoak Aren kontzentrazioa aldatzen duen jariagai-eremuari **kontzentrazioen muga-geruza** deritzo. Muga-geruzan, **konbekzio** bidez garraiatzen da A osagaia solidotik jariagaiaren muinera, eta jariagaiaren mugimenduaren edo zurrunbiloen bitartez gertatzen da. Muga-geruza fluidodinamikoaren eragina ere izango du; izan ere, jariagaiaren jarioa laminarra bada, zurrunbilo gutxi egongo denez, barreiapen molekularrak garrantzia izango du; jarioa zurrunbilotsua bada, berriz, konbekzioak garrantzia hartzen du. Kontzentrazioen muga-geruzaren lodiera $(C_{A,S} - C_A) = 0,99 \cdot (C_{A,S} - C_{A,\infty})$ berdintzak ematen du.

Muga-geruza fluidodinamikoan, azpigeruza laminarra garatzen da solidoaren inguruko jariagai-eremuan. Han, nahaste gutxi dagoenez, masaren garraioa barreiapen molekularraren bidez gertatzen da, eta Fick-en legeak azaltzen du (8.2 ekuazioa).

Konbekzio bidezko masaren garraiorako Newton-en legearen arabera, gainazal solido baten eta jariagai baten muinaren arteko masaren garraioaren abiadura honela idatz daiteke.

$$N_{A} = k_{C} \cdot A \cdot \left(C_{A,S} - C_{A,\infty} \right)$$
(8.23)

 k_c , konbekzio bidezko masaren garraiorako koefizientea izanik. $[k_c] = mol/denbora \cdot azalera dimentsiokoa da. Ekuazio hori konbekzio bidezko beroaren garraiorako definitu den ekuazioaren analogoa da ($ *h* $-ren lekuan <math>k_c$ eta ΔT -ren lekuan ΔC_A jarrita).

Egoera geldikorrean barreiapenez eta konbekzioz masa bera garraiatzen denez:

$$k_{c} = -\frac{D_{AB} \cdot \left(\frac{dC_{A}}{dZ}\right)}{\left(C_{A,S} - C_{A,\infty}\right)}$$
(8.24)

Argi dagoen muga-geruzak eragin nabarmena duela konbekzio-koefizientean. 8.9 irudian ikusten denez, oso antzekoak dira benetako kontzentrazio-profila eta erresistentzia guztia azpigeruza fluidodinamiko laminarrak eskainiko balu kalkulatuko litzatekeen kontzentrazio-profila.

Indar eragilea kontzentrazio moduan eman den arren, sistemaren arabera, egokiagoa izan daiteke beste unitate batzuk erabiltzea. Adibidez, gas-fasean presio partzialak edo molfrakzioak erabiltzen dira. Hau da konbekzio bidezko masaren garraioa adierazten duen Newton-en ekuazioaren adierazpen orokorra, *IE* indar eragilea izanik:



8.9 irudia. Kontzentrazioen muga-geruza eta azpigeruza fluidodinamiko laminarrean zeharreko benetako eta hurbilketazko kontzentrazio-profila.

8.2 taulan adierazten dira *IE*ren unitateen arabera erabili behar diren *k* konstantearen unitateak.

8.2 taula. Konbekzio bidezko masaren garraiorako koefizientearen unitateak indar eragilearen (*IE*) arabera. (*A* m²-tan eta denbora h-tan emanda)

ΙE	Unitatea	koefizientea	unitatea
ΔC_A	mol/l	k _c	l/h∙m²
ΔP_A	atm	k_P	mol/h·atm·m²
∆y _A	mol/mol	k_y	mol/h⋅m²

Dimentsio-analisiaren bidez zein mugimendu kantitatearekin eta beroaren garraioarekin parekatuz lortzen da masaren garraiorako konbekzio-koefizientea.

Dimentsio-analisia egin ondoren, 8.3 taulako dimentsio gabeko zenbakiak definitzen dira konbekzio bidezko masaren garraioan:

taula. Konbekzioz masaren garraioan erabiltzen diren dimentsio gabeko zenbakiak.
--

Izena	Adierazpena	Esangura fisikoa
Sherwood	$\mathrm{Sh} = \frac{k_c \cdot L}{D_{AB}}$	Gainazaleko kontzentrazio-gradientea, edo konbekzio eta barreiapen bidezko masaren garraiorako abiaduren arteko erlazioa
Schmidt	$Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D_{AB}}$	Mugimendu kantitatearen barreiapenaren eta masaren garraioaren barreiapenaren arteko erlazioa
Grashof masikoa	$Gr_{AB} = \frac{\mathcal{L}^3 \cdot \rho \cdot g \cdot \Delta \rho_{A}}{\mu^2}$	Flotazio-indarren eta marruskadura-indarren arteko erlazioa
Reynolds	$Re = \frac{D \cdot \mathbf{v} \cdot \rho}{\mu}$	Inertzia-indarren eta marruskadura-indarren arteko erlazioa

Ohartzen bagara, Sh zenbakia beroaren garraioan erabiltzen den Nu zenbakiaren analogoa da; era berean, Sc zenbakiaren eta beroaren garraioko Pr zenbakiaren esanahi fisikoa ere analogoak dira. Schmidt zenbakiak muga-geruza hidrodinamikoa eta kontzentrazioen muga-geruzaren lodieren arteko erlazioa adierazten du.

Dimentsio gabeko zenbakien arteko erlazio ugari aurkitzen da bibliografian, sistemaren arabera. Adierazpen generikoak itxura hau du:

$$Sh = f[Re, Sc, Gr]$$
(8.26)

Konbekzioa berezkoa denean (dentsitate-diferentziak berak sortzen duenean mugimendua) zurrunbilotasuna txikia denez, Re baztergarria da Gr zenbakiarekiko; konbekzio indartuan, ordea, zurrunbiloen indarra handia denez, Gr zenbakiaren eragina baztertu egin daiteke Re zenbakiarekiko.

8.6 MUGIMENDU KANTITATEAREN GARRAIOAREN, BEROAREN GARRAIOAREN ETA MASAREN GARRAIOAREN ARTEKO ANALOGIA

Garraio molekularraren mekanismoen adierazpen matematiko hauek analogoak dira: mugimendu kantitatearen garraioa, beroaren garraioa eta masaren garraioa. Hau da, propietate hedagarri desberdinak izan arren, garraio-mekanismo berak erabiltzen dituzte, eredu berari jarraitzen diote. Zurrunbilorik gabeko jarioan (hau da, garraio edo transferentzia molekularra) hiru propietate hedagarrien garraio-ekuazioak analogoak dira, 8.4 taulan agerian geratzen den bezala. 8.10 irudian adierazten dira jariagai baten muinean gertatzen den propietate hedagarrien garraio molekularraren mekanismoa (jario laminarrekoa) eta nahaste-garraioaren mekanismoa (zurrunbiloak daudenekoa, hau da, konbekzio bidezkoa). Garraio molekularrean modu ordenatuko jariagai geruzen artean gertatzen den bezala, nahaste-garraioan jariagai geruzen arteko nahastea gertatzean ematen da propietate hedagarrien garraioa.

Propietate hedagarria	Legea	Garraio molekularreko ekuazioa	Ekuazioa
Mugimendu kantitatea	Newton	$ au = -\mu \cdot \frac{dv}{dZ}$	6.4
Energia	Fourier	$q = -k \cdot \frac{dT}{dZ}$	7.4
Masa	Fick	$J_{A} = -D_{AB} \cdot \frac{dC_{A}}{dZ}$	8.2

8.4 taula. Propietate hedagarrien garraio molekular bidezko garraioen arteko analogia.

Hiru garraio-ekuazioen proportzionaltasun-konstanteek (barreiapenak) adierazten dute propietate hedagarriak Z norabidearekiko zuta den jarioan garraiatzea erraza dela. Hala, ondoren definitzen diren propietate guztiek dimentsio bera dute $[L^2/t]$:

Mugimendu kantitatearen barreiapena = μ/ρ Barreiapen termikoa = $k/\rho \cdot C_P$

Masa-barreiapena = D_{AB}

Jario laminarrean hiru propietate hedagarrien garraiorako mekanismoak berdinak direnez, garraio-fenomenoak karakterizatzeko parametroen artean analogia hauek lor daitezke:

Reynolds-en analogia: Re > 2100, Pr = 1, Sc = 1:

$$\frac{f}{2} = \frac{k_c}{V_{\infty}} = \frac{h}{\rho \cdot C_{\rho} \cdot V_{\infty}}$$
(8.27)



Garraio molekularra

Nahaste-garraioa

8.10 irudia. Propietate hedagarrien garraiorako mekanismoak: garraio molekularra eta nahaste-garraioa (konbekziozkoa).

Mugimendu kantitatea karakterizatzen duen Darcy-ren marruskadura-zenbakia (f), masaren garraiorako koefizientea (k_c) eta beroaren garraiorako koefizientea (h) erlazionatzen ditu.

Chilton-Colburn-en analogia: 0,6 < Sc < 2500, 0,6 < Pr < 100:

$$j_{H} = \frac{h}{\rho \cdot C_{\rho} \cdot v_{\infty}} \cdot (\Pr)^{\frac{2}{3}} : \text{beroaren garraiorako } j \text{ faktorea}$$
(8.28)

$$j_D = \frac{k_C}{v_{\infty}} \cdot (SC)^{\frac{2}{3}}$$
: masaren garraiorako *j* faktorea (8.29)

$$j_D = j_H = \frac{f}{2}$$
 (12.30)