

Utjecaj temperature na vrijednost koeficijenta difuzije otopine natrijeva klorida

Pavlović, Leonardo

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:133026>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-24**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

UTJECAJ TEMPERATURE NA VRIJEDNOST KOEFICIJENTA DIFUZIJE
OTOPINE NATRIJEVA KLORIDA

ZAVRŠNI RAD

LEONARDO PAVLOVIĆ

Matični broj: 1089

Split, rujan 2020.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKA TEHNOLOGIJA
SMJER KEMIJSKO INŽENJERSTVO

UTJECAJ TEMPERATURE NA VRIJEDNOST KOEFICIJENTA DIFUZIJE
OTOPINE NATRIJEVA KLORIDA

ZAVRŠNI RAD

LEONARDO PAVLOVIĆ

Matični broj: 1089

Split, rujan 2020.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
ORIENTATION CHEMICAL ENGINEERING

**INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE VALUE OF DIFFUSION
COEFFICIENT OF SODIUM CHLORIDE SOLUTION**

BACHELOR THESIS

LEONARDO PAVLOVIĆ

Parent number: 1089

Split, September 2020.

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet

Preddiplomski studij Kemijska tehnologija

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 28. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu održanoj 25. rujna 2019.

Mentor: Prof. dr. sc. Nenad Kuzmanić

Pomoć pri izradi: Dr. sc. Antonija Čelan, poslijedoktorandica

UTJECAJ TEMPERATURE NA VRIJEDNOST KOEFICIJENTA DIFUZIJE OTOPINE NATRIJEVA KLORIDA

Leonardo Pavlović, 1089

S obzirom na hidrodinamičke uvjete u nekom sustavu prijenos tvari se može odvijati molekularnim ili vrtložnim mehanizmom. U ovom radu izvršena je analiza molekularnog mehanizma prijenosa tvari tj. sagledao se utjecaj temperature na vrijednosti koeficijenta difuzije otopine natrijeva klorida koja difundira u demineraliziranoj vodi. Vrijednosti koeficijenta difuzije određene su eksperimentalno uporabom aparature vlastite izvedbe te analitički koristeći *Wilke-Changov* izraz. Dobiveni rezultati ukazuju da porastom temperature sustava vrijednosti koeficijenta difuzije rastu. Identičan trend je dobiven eksperimentalnim mjerenjima, ali i primjenom navedenog analitičkog izraza. Uspoređujući dobivene numeričke vrijednosti koeficijenta difuzije određene pri identičnim temperaturama uočavaju se određena odstupanja. Razlozi tih odstupanja mogu biti eksperimentalne prirode, ali i u odabiru neodgovarajućeg analitičkog izraza. Kao glavni uzroci eksperimentalnih pogrešaka mogu se navesti temperaturne varijacije sustava tijekom provedbe eksperimenta, neodgovarajuća izmiješanost otopine u posudi, pojava zračnih mjehurića u difuzijskoj ćeliji, način provedbe konduktometrijskih mjerenja te eventualne pogreške pri samoj pripremi otopina. Navedene eksperimentalne pogreške potrebno je u daljnjem radu svesti na najmanju moguću mjeru, dok kod teorijskog određivanja koeficijenta difuzije je potrebno iznaći izraz koji detaljnije uzima u obzir fizikalno-kemijska svojstva analiziranog sustava.

Ključne riječi: Fickov zakon, koeficijent difuzije, molekularna difuzija u kapljevinama, prijenos tvari, Wilke-Changova jednadžba

Rad sadrži: 56 stranica, 19 slika, 6 tablica, 11 literarni referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Nataša Stipanelov Vrandečić – predsjednica
2. Dr. sc. Antonija Čelan – član
3. Prof. dr. sc. Nenad Kuzmanić – mentor

Datum obrane: 28. rujna 2020. godine

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35.

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology Split

Undergraduate study of Chemical Technology

Scientific area: Technical Sciences

Scientific field: Chemical Engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty Chemistry and Technology, Session No. 28 (September 25th 2019)

Mentor: Nenad Kuzmanić, Full professor, PhD.

Technical assistance: Antonija Čelan, PhD.

INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE VALUE OF DIFFUSION COEFFICIENT OF SODIUM CHLORIDE SOLUTION

Leonardo Pavlović, 1089

Depending on the hydrodynamic conditions within the system, the mass transfer can occur by a molecular or convection mechanism. In this work focus has been on the analysis of the molecular diffusion mechanism. The impact of temperature on the value of the diffusion coefficient of sodium chloride solution which diffuses in demineralized water was studied in detail. The values of the diffusion coefficient were determined experimentally using an experimental set up of own design and analytically using the Wilke-Chang equation. The obtained results show that the diffusion coefficient increases with increasing system temperature. An identical trend was obtained by experimental measurements and the application of the above analytical expression. Experimentally and theoretically determined numerical values of the diffusion coefficient do not display an adequate agreement. The reasons for these deviations could be of experimental nature, but also in the choice of an inappropriate analytical expression. The main causes of experimental errors could be temperature variations of the system during the experimental procedure, poor mixing of the solution in the vessel, the appearance of air bubbles in the diffusion cell, inadequate conductometric measurements and possible errors in the preparation of solutions. These experimental errors should be reduced to a minimum in further work, while in the theoretical determination of the diffusion coefficient it is necessary to find an expression that takes into account in more detail the physicochemical properties of the analyzed solutions.

Keywords: Fick's laws, diffusion coefficient, molecular diffusion in liquids, mass transfer, Wilke-Chang equation

Thesis contains: 56 pages, 19 figures, 6 tables, 11 references

Original in: Croatian

Defence Committee:

1. Nataša Stipanelov Vrandečić, PhD, Full prof. - chair person
2. Antonija Čelan, PhD - member
3. Nenad Kuzmanić, PhD, Full prof. - supervisor

Defence date: November 28th, 2020

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića 35

Završni rad je izrađen u laboratoriju Zavoda za kemijsko inženjerstvo Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Nenada Kuzmanića u razdoblju od 1. veljače do 1. lipnja 2020.

Zahvaljujem svom mentoru prof. dr. sc. Nenadu Kuzmaniću na iznimnom strpljenju, velikoj pomoći i da tako kažem junačkom vodstvu pri izradi ovog završnog rada. Veliku zahvalu pripisujem i dr. sc. Antoniji Čelan na značajnom doprinosu u nastanku ovog završnog rada i stručnom vođenju tijekom izrade eksperimentalnog dijela rada. Veliko hvala kolegama i prijateljima, koji su obogatili ovu prvu stepenicu u mom akademskom obrazovanju. I na kraju, od srca želim zahvaliti svojim roditeljima na strpljenju, razumijevanju i podršci koje mi nikada nije manjkalo.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA:

1. Sastaviti aparaturu potrebnu za eksperimentalno određivanje koeficijenta difuzije u kapljevina.
2. Uporabom aparature vlastite izvedbe odrediti eksperimentalno vrijednosti koeficijenta difuzije vodene otopine $NaCl$ -a u demineraliziranoj vodi pri četiri različite temperature i sagledati utjecaj temperature na vrijednost tog koeficijenta.
3. Primjenom jednadžbe Wilke-Changa računski odrediti koeficijent difuzije vodene otopine $NaCl$ -a u demineraliziranoj vodi za ispitivane temperature.
4. Usporediti vrijednosti koeficijenta difuzije vodene otopine $NaCl$ -a u demineraliziranoj vodi dobivene eksperimentalno i analitičkim proračunom.

SAŽETAK

UTJECAJ TEMPERATURE NA VRIJEDNOST KOEFICIJENTA DIFUZIJE OTOPINE NATRIJEVA KLORIDA

S obzirom na hidrodinamičke uvjete u nekom sustavu prijenos tvari se može odvijati molekularnim ili vrtložnim mehanizmom. U ovom radu izvršena je analiza molekularnog mehanizma prijenosa tvari tj. sagledao se utjecaj temperature na vrijednosti koeficijenta difuzije otopine natrijeva klorida koja difundira u demineraliziranoj vodi. Vrijednosti koeficijenta difuzije određene su eksperimentalno uporabom aparature vlastite izvedbe te analitički koristeći *Wilke-Changov* izraz. Dobiveni rezultati ukazuju da porastom temperature sustava vrijednosti koeficijenta difuzije rastu. Identičan trend je dobiven eksperimentalnim mjerenjima, ali i primjenom navedenog analitičkog izraza. Uspoređujući dobivene numeričke vrijednosti koeficijenata difuzije određene pri identičnim temperaturama uočavaju se određena odstupanja. Razlozi tih odstupanja mogu biti eksperimentalne prirode, ali i u odabiru neodgovarajućeg analitičkog izraza. Kao glavni uzroci eksperimentalnih pogrešaka mogu se navesti temperaturne varijacije sustava tijekom provedbe eksperimenta, neodgovarajuća izmiješanost otopine u posudi, pojava zračnih mjehurića u difuzijskoj ćeliji, način provedbe konduktometrijskih mjerenja te eventualne pogreške pri samoj pripravi otopina. Navedene eksperimentalne pogreške potrebno je u daljnjem radu svesti na najmanju moguću mjeru, dok kod teorijskog određivanja koeficijenta difuzije je potrebno iznaći izraz koji detaljnije uzima u obzir fizikalno-kemijska svojstva analiziranog sustava.

Ključne riječi: Fickov zakon, koeficijent difuzije, molekularna difuzija u kapljevinama, prijenos tvari, Wilke-Changova jednadžba

SUMMARY

INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE VALUE OF DIFFUSION COEFFICIENT OF SODIUM CHLORIDE SOLUTION

Depending on the hydrodynamic conditions within the system, the mass transfer can occur by a molecular or convection mechanism. In this work focus has been on the analysis of the molecular diffusion mechanism. The impact of temperature on the value of the diffusion coefficient of sodium chloride solution which diffuses in demineralized water was studied in detail. The values of the diffusion coefficient were determined experimentally using an experimental set up of own design and analytically using the Wilke-Chang equation. The obtained results show that the diffusion coefficient increases with increasing system temperature. An identical trend was obtained by experimental measurements and the application of the above analytical expression. Experimentally and theoretically determined numerical values of the diffusion coefficient do not display an adequate agreement. The reasons for these deviations could be of experimental nature, but also in the choice of an inappropriate analytical expression. The main causes of experimental errors could be temperature variations of the system during the experimental procedure, poor mixing of the solution in the vessel, the appearance of air bubbles in the diffusion cell, inadequate conductometric measurements and possible errors in the preparation of solutions. These experimental errors should be reduced to a minimum in further work, while in the theoretical determination of the diffusion coefficient it is necessary to find an expression that takes into account in more detail the physicochemical properties of the analyzed solutions

Keywords: Fick's laws, diffusion coefficient, molecular diffusion in liquids, mass transfer, Wilke-Chang equation

Sadržaj

| | |
|---|----|
| UVOD | 1 |
| 1. OPĆI DIO | 3 |
| 1.1. Prijenos tvari..... | 4 |
| 1.2. Molekularna difuzija | 6 |
| 1.3. Koeficijent difuzije ili difuzivnosti..... | 9 |
| 1.4. Prijenos tvari difuzijom u stacionarnim uvjetima | 13 |
| 1.5. Jednokomponentna difuzija..... | 15 |
| 1.6. Ekvimolarna protustrujna difuzija | 18 |
| 1.6.1. Koncentracijski ili difuzijski granični sloj..... | 21 |
| 2. EKSPERIMENTALNI DIO | 25 |
| 2.1. Metodologija | 26 |
| 2.1.1. Opis aparature..... | 26 |
| 2.1.2 Provedba eksperimenta | 27 |
| 3. PRIKAZ REZULTATA | 31 |
| 3.1. Sastavljanje i opis aparature za eksperimentalno određivanje vrijednosti koeficijenta difuzije u kapljevinama | 32 |
| 3.2. Utjecaj temperature na vrijednost koeficijenta difuzije otopine NaCl-a u demineraliziranoj vodi | 36 |
| 3.3. Određivanje koeficijenta difuzije primjenom analitičkog izraza Wilke-Changa . | 42 |
| 3.4. Usporedba vrijednosti koeficijenta difuzije određenih eksperimentalno i pomoću analitičkog izraza Wilke-Changa | 47 |
| 4. RASPRAVA | 48 |
| 5. ZAKLJUČCI..... | 53 |
| LITERATURA: | 56 |

UVOD

Sve jedinične operacije procesnog kemijskog inženjerstva zasnivaju se na zakonitostima prijenosa tvari, količine gibanja i energije. To je ujedno i razlog što se sve one dijele u tri grupe: mehaničke, toplinske i difuzijske, ovisno o tome koja je prijenosna pojava pri njihovom odvijanju dominantna. Ukoliko neki sustav sadrži dvije ili više različitih komponenata, postoji mogućnost da se koncentracije tih komponenata u pojedinim točkama reakcijskog sustava značajno razlikuju. Postojanje koncentracijskog gradijenta uzrokuje spontani prijenos određene tvari s mjesta više na mjesto niže koncentracije u cilju uspostave ravnotežnog stanja. Ta pojava, koja je inače vrlo zastupljena u kemijskom inženjerstvu naziva se prijenos tvari ili prijenos mase. Dakle, pokretačka sila te pojave je razlika koncentracija, baš kao što je razlika količine gibanja, odnosno razlika temperatura pokretačka sila za prijenos količine gibanja, odnosno energije. Analogno svim prijenosnim pojavama i prijenos tvari se, ovisno o hidrodinamičkim uvjetima sustava, može odvijati molekularnim ili vrtložnim mehanizmom. U praksi su oba mehanizma obično istovremeno prisutna.

Izučavanje zakonitosti prijenosa tvari i dalje su predmet interesa brojnih istraživača. Njihova pažnja prvenstveno je usmjerena na definiranje mjerodavnih pogonskih sila procesa, ali i na sagledavanje otpora koji ograničavaju brzinu samog prijenosa. Rezultati takvih ispitivanja mogu biti izuzetno korisni pri projektiranju i optimiziranju uređaja u kojima se odvijaju operacije dirigitane mehanizmom prijenosa tvari.

U ovom radu analizirat će se brzina prijenosa tvari isključivo difuzijskim mehanizmom. Sagledat će se utjecaj temperature na vrijednost koeficijenta difuzije otopine natrijeva klorida koja difundira kroz demineraliziranu vodu. Numerička vrijednost tog koeficijenta daje direktno uvid u brzinu prijenosa tvari u analiziranom sustavu.

1. OPĆI DIO

1.1. Prijenos tvari

Višekomponentni sustavi kod kojih postoji razlika u koncentracijama pojedinih komponenti u analiziranom sustavu, imaju prirodnu tendenciju za smanjenjem te razlike i uspostavljanjem ravnotežnog stanja. Prijenos jedne komponente iz područja više koncentracije u područje niže koncentracije naziva se prijenos tvari. Pokretačka sila ovog prijenosa je razlika koncentracija, kao što je razlika količina gibanja ili temperatura pokretačka sila za prijenos količine gibanja ili energije. Prijenos tvari javlja se u brojnim industrijskim procesima kao što su: adsorpcija, apsorpcija, destilacija, ekstrakcija, sušenje itd..

Prijenos tvari može se opisati općim zakonom očuvanja¹:

$$V \cdot \frac{dX_V}{dt} = \dot{V}_{ul} \cdot X_{V,ul} - \dot{V}_{iz} \cdot X_{V,iz} \pm V_r \quad (1)$$

U ovom slučaju, X_V predstavlja masenu ili množinsku koncentraciju. Ako se prijenos tvari odvija zajedno s kemijskom reakcijom u tom slučaju gustoća toka tvari koja kemijskom reakcijom nestaje ili nastaje, također se uzima u obzir prilikom iskazivanja zakona očuvanja²:

$$\nabla \cdot N_A + \frac{\partial c_A}{\partial t} - R_A = 0 \quad (2)$$

U *jed.* (2) prvi član ($\nabla \cdot N_A$) predstavlja promjenu gustoće toka komponente A u prostoru, drugi član ($\partial c_A / \partial t$) predstavlja promjenu koncentracije komponente A s vremenom, dok treći član (R_A) predstavlja promjenu toka tvari zbog kemijske reakcije.

U *izrazu* (1), produkt $\dot{V} \cdot X_V$ predstavlja brzinu prijenosa tvari i naziva se tok, tj. maseni tok:

$$\dot{V} \cdot X_V = \dot{V} \cdot \frac{m}{V} = \frac{V}{t} \cdot \frac{m}{V} = \frac{m}{t} \quad (3)$$

Prijenos tvari može se odvijati pri stacionarnim i nestacionarnim uvjetima. Prijenos je stacionaran ako nema vremenske promjene koncentracijskog gradijenta (*jed. 4*), a ukoliko dolazi do promjene koncentracijskog gradijenta s vremenom prijenos se smatra nestacionarnim (*jed. 5*):

$$\frac{dc/dy}{dt} = 0 \quad (4)$$

$$\frac{dc/dy}{dt} \neq 0 \quad (5)$$

U industrijskoj praksi brzina prijenosa se obično izražava po jedinici površine kroz koju se odvija prijenos. Ta veličina naziva se fluks ili gustoća toka. Opći prikaz fluksa može se izraziti kao:

$$\varphi = \frac{X}{A \cdot t} \quad (6)$$

Analitički izrazi za procjenu gustoće toka općenito se temelje na Ohmovom zakonu. Fluks je proporcionalan pokretačkoj sili prijenosa, dok je obrnuto proporcionalan otporima koji su nazočni tijekom tog prijenosa:

$$\varphi = \kappa \cdot \frac{\Delta}{y} \quad (7)$$

gdje je:

Δ - pokretačka sila (razlika temperatura, koncentracija ili tlakova)

y - otpor zbog udaljenosti točaka između kojih se odvija prijenos

κ - koeficijent prijenosa ili koeficijent proporcionalnosti

U navedenoj jednadžbi koeficijent prijenosa obuhvaća fizikalno-kemijska svojstva sustava, kao i mehanizam kojim se prijenos odvija.

Ovisno o tome da li se fluks prijenosa tvari izražava masom ili množinom tvari koja difundira, on može biti maseni ili množinski:

$$\dot{m}_A = \frac{m_A}{A \cdot t} \quad (\text{kg}/\text{m}^2 \text{ s}) \quad (8)$$

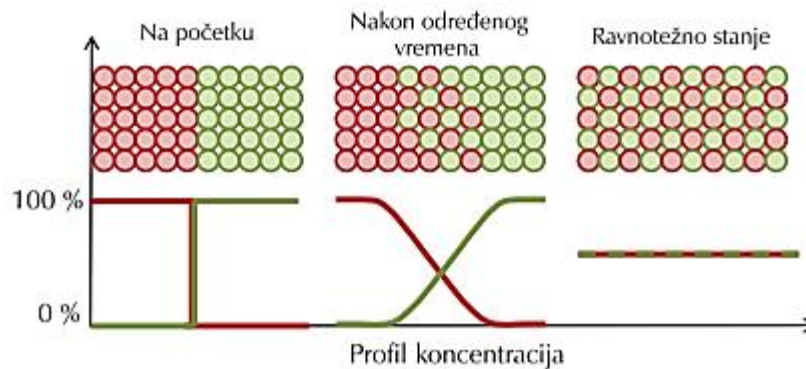
$$N_A = \frac{n_A}{A \cdot t} \quad (\text{mol}/\text{m}^2 \text{ s}) \quad (9)$$

S obzirom na hidrodinamičke uvjete u sustavu razlikuju se dva mehanizma prijenosa tvari: prijenos tvari vrtložnom difuzijom (konvekcija) i prijenos tvari molekularnom difuzijom (difuzija).

Konvektivni način prijenosa tvari obuhvaća prijenos tvari između fluida u gibanju i čvrste površine ili između dva relativno nemješljiva fluida u gibanju. Postoje dva načina konvektivnog prijenosa tvari: prirodna i prisilna konvekcija. Do prijenosa tvari prirodnom konvekcijom dolazi zbog razlika u gustoći fluida izazvanih razlikama u lokalnim koncentracijama, dok do prisilne konvekcije dolazi zbog narinute sile koja uzrokuje gibanje fluida.

1.2. Molekularna difuzija

Molekularna difuzija ili difuzija, odnosi se na migraciju određene vrste čestica tvari unutar smjese sastavljene od više komponenata i pri tome ta smjesa miruje ili struji laminarno. Ovakav način prijenosa u pravilu je dosta spor, te stoga predstavlja ograničavajući faktor u separacijskim procesima i kemijskim reakcijama. Pokretačka sila difuzije je razlika u koncentracijama. Ako u sustavu postoji ta razlika doći će do prijenosa tvari s mjesta veće na mjesto niže koncentracije. Prijenos tvari u sustavu se odvija dok se ne uspostavi ravnotežno stanje. Primjer prijenosa tvari molekularnom difuzijom prikazan je na *slici 1*.



Slika 1. Prijenos tvari difuzijom.

Njemački fiziolog *Adolf Fick* 1855. godine opisuje molekularnu difuziju analitičkim izrazom iz kojeg se uočava da je fluks, odnosno gustoća toka tvari u stacionarnim uvjetima proporcionalna razlici koncentracija, a obrnuto proporcionalna udaljenosti, odnosno putu difuzije. Izrazima (10) i (11) prikazan je *I. Fickov zakon*³:

$$\dot{m}_A = -D_A \cdot \frac{d\gamma_A}{dy} \quad \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{s}} \right] \quad (10)$$

$$N_A = -D_A \cdot \frac{dc_A}{dy} \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{s}} \right] \quad (11)$$

gdje je:

\dot{m}_A - maseni fluks [$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$]

N_A - množinski fluks [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$]

γ_A - masena koncentracija komponente A [kg m^{-3}]

c_A - množinska koncentracija [mol m^{-3}]

y - put difuzije [m]

D_A - koeficijent difuzije komponente A [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]

dc/dy ili $d\gamma/dy$ - koncentracijski gradijent u smjeru difuzije

U nekim slučajevima koeficijent difuzije se označava i kao D_{AB} što ukazuje da komponenta A difundira kroz komponentu B . Ukoliko se prijenos tvari odvija u plinovitim sustavima, umjesto koncentracijama, pokretačka sila se izražava parcijalnim tlakovima plinskih komponenata:

$$c_A = \frac{p_A}{R \cdot T} \quad (12)$$

Do navedenog izraza došlo se pomoću jednadžbe stanja idealnog plina:

$$pV = nRT \quad (13)$$

gdje je:

p – tlak [Pa]

V – volumen [m^3]

n – množina tvari [mol]

R – opća plinska konstanta [$8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$]

T – apsolutna temperatura [K]

S obzirom da je množinska koncentracija:

$$c = \frac{n}{V} \quad (14)$$

slijedi:

$$\frac{n}{V} = \frac{p}{R \cdot T} \Rightarrow c_A = \frac{p_A}{R \cdot T} \quad (15)$$

Uvrštavanjem *izraza* (15) u *izraz* (11) dobije se *I. Fickov zakon* za idealne plinove:

$$N_A = -\frac{D_A}{RT} \cdot \frac{dp_A}{dy} \quad (16)$$

Treba naglasiti da gore navedena jednačba opisuje difuziju u samo jednom smjeru, te se pretpostavlja da je brzina difuzije ista u svim smjerovima.

Ukoliko se prijenos tvari odvija u trodimenzijskom koncentracijskom polju brzina prijenosa tvari izračunava se pomoću *II. Fickovog zakona*:

$$\left(\frac{\partial C_A}{\partial t}\right)_{dif} = -D_A \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2}\right) = -D_A \cdot \nabla^2 \cdot C_A \quad (17)$$

1.3. Koeficijent difuzije ili difuzivnosti

Značenje koeficijenta difuzije može se uočiti iz *I. Fickovog zakona*:

$$D_A = -\frac{J_{A,y}}{(dc_A/dy)} \quad (18)$$

Koeficijent difuzije ima istu dimenziju (m^2/s) kao i ostale odgovarajuće veličine tj. koeficijenti prijenosa kod prijenosa količine gibanja i prijenosa topline. On ovisi prvenstveno o temperaturi i tlaku sustava, te koncentraciji nazočnih komponenti. Vrijednosti koeficijenta najveće su za plinove, a potom za kapljevine i čvrste tvari, što je vidljivo iz *tablice 1*. Koeficijent difuzije može se odrediti eksperimentalno, no u nedostatku eksperimentalnih podataka koriste se odgovarajuće korelacijske jednačbe kao što su *Maxwell-Gilliandova*, *Wilke-Changova*, *Marrero-Masonova*, *Reid-Sherwoodova* itd⁴.

• Koeficijent difuzije u plinovima

Koeficijent difuzije plinova može se odrediti eksperimentalno ili pomoću jednačbi izvedenih iz kinetičke teorije plinova. Prvi analitički izraz za izračun koeficijenta difuzije plinova dali su *Maxwell* i *Gilliand*:

$$D_A = \frac{0.0043T^{\frac{3}{2}}}{p_u (V_A^{1/3} + V_B^{1/3})^2} \cdot \left(\frac{1}{M_A} - \frac{1}{M_B} \right)^{1/2} \quad (19)$$

gdje je:

T – apsolutna temperatura [K]

p_u – ukupni tlak [Pa]

V_A i V_B – množinski volumen komponenata A i B

M_A i M_B – molekulska masa komponenata A i B

Vrijednosti za V_A i V_B mogu se naći u tablicama ili se izračunavaju pomoću *Koppovog* pravila.

Difuzija vode u zrak, zbog velike praktične primjene, opisana je brojnim empirijskim izrazima. *Marrero* i *Mason* definirali su difuzijski koeficijent jednadžbom koja se često primjenjuje za ovaj sustav:

$$D_{\text{H}_2\text{O}-\text{zrak}} = 1,8337 \cdot 10^{-10} \cdot \frac{T^{2,072}}{P} \quad (20)$$

Navedeni *izraz* (20) vrijedi za temperature veće od 280 K, ali manje od 450 K.

• Koeficijent difuzije u kapljevina

Koeficijent difuzije u kapljevina je i do 10 000 puta manji od koeficijenta difuzije u plinovima. Njegove male vrijednosti ukazuju na to da je difuzija u kapljevina vrlo spor proces te tako predstavlja ograničavajući faktor za brojne tehnološke procese. Većina jednadžbi koje služe za određivanje difuzijskog koeficijenta u kapljevina su povezane sa viskoznošću. Naime, koeficijent difuzije kod kapljevine, za razliku od plinova znatno se mijenja s koncentracijom zbog promjene viskoznosti i opadanja idealnosti otopina. Postoje dvije teorije koje se koriste pri procjenjivanju reda veličine koeficijenta difuzije: *Eyringova teorija* apsolutne brzine i *hidrodinamička teorija*.

Prema *Eyringovoj teoriji* molekule kapljevine stvaraju kristalnu rešetku u kojoj su nazočne šupljine, pa se proces difuzije odvija slično kao kod krutina. Kao temeljni izraz ove teorije *Jost* navodi sljedeći izraz:

$$\frac{D_A \cdot \mu_B}{T} = f \quad (21)$$

gdje je:

μ_B – viskoznost otapala

f – množinski volumen smjese

Na temelju *hidrodinamičke teorije*, koju je postavio *Einstein* i uz pomoć *Stokesovog zakona* dobiven je izraz:

$$D_A = \frac{\kappa \cdot T}{6\pi \cdot r \cdot \mu} \quad (22)$$

gdje je:

κ – Boltzmanova konstanta [$\text{m}^2 \text{kg s}^{-2} \text{K}^{-1}$]

T – apsolutna temperatura [K]

r – polumjer čestica otopljene tvari [m]

μ_B – viskoznost otapala [Pa s]

Na osnovi *jed. (22)* *Wilke* i *Chang* su predložili sljedeći izraz za razrijeđene otopine:

$$D_A = \frac{7.4 \cdot 10^{-8} (\Phi_B \cdot M_B)^{1/2} \cdot T}{\mu \cdot V_A^{0.6}} \quad (23)$$

gdje je:

Φ – empirijski parametar

M_B – množinska masa otapala [g/mol]

T – temperatura [K]

μ – dinamička viskoznost otapala [mPa s]

V_A – množinski volumen otopljene tvari [$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$]

- **Koeficijent difuzije u krutinama**

Difuzijski koeficijent u krutinama ima vrlo niske vrijednosti, a opisan je također *Fickovim zakonom*. Prijenos tvari je spor te se obično odvija kroz pukotine i nepravilnosti u materijalu, bilo da se radi o metalima ili kristalima. Matematičke analize za procjenu koeficijenta difuzije u krutinama su uglavnom pogrešne stoga je za njegovu procjenu potrebno uzimati eksperimentalne podatke.

Tablica 1. *Približne vrijednosti difuzijskog koeficijenta za različite sustave.*

| SUSTAV | D, [m ² s ⁻¹] |
|-------------------------|---------------------------------------|
| plin – plin | 10 ⁻⁶ – 10 ⁻⁵ |
| kapljevina - kapljevina | 10 ⁻¹⁰ – 10 ⁻⁹ |
| kapljevina - krutina | 10 ⁻¹¹ – 10 ⁻⁹ |
| plin - krutina | 10 ⁻¹⁴ – 10 ⁻¹¹ |
| krutina - krutina | 10 ⁻³⁴ – 10 ⁻¹⁹ |

1.4. Prijenos tvari difuzijom u stacionarnim uvjetima

Ukoliko se promatra smjesa sastavljena od komponente A i komponente B koje se pri tome gibaju brzinom v , fluks smjese se u tom slučaju može izraziti kao produkt umnoška brzine i koncentracije⁵:

$$N = v \cdot c \quad (24)$$

odnosno kao:

$$N_A + N_B = v \cdot c \quad (25)$$

Ako je poznat množinski udio komponente A u smjesi, tada se može odrediti i fluks samo te komponente:

$$(N_A + N_B) \cdot \frac{c_A}{c} = v \cdot c_A \quad (26)$$

Dodatna komponenta prijenosa tvari, a koja se javlja uz fluks uzrokovan gibanjem fluida, je difuzija. Difuzivnost komponente A ili B definira se kao relativna brzina u odnosu na brzinu gibanja smjese:

$$N_A = c_A \cdot (v_A - v) \quad (27)$$

Prema *Fickovom zakonu*, difuzija komponenata A i B , u smjesi može se prikazati kao:

$$N_A = c_A \cdot (v_A - v) = -D_A \cdot \frac{dc_A}{dy} \quad (28)$$

$$N_B = c_B \cdot (v_B - v) = -D_B \cdot \frac{dc_B}{dy} \quad (29)$$

Iz jed. (28) proizlazi:

$$v_A \cdot c_A - v \cdot c_A = -D_A \cdot \frac{dc_A}{dy} \quad (30)$$

$$v_A \cdot c_A - (N_A + N_B) \cdot \frac{c_A}{c} = -D_A \cdot \frac{dc_A}{dy} \quad (31)$$

$$v_A \cdot c_A = -D_A \cdot \frac{dc_A}{dy} + (N_A + N_B) \cdot \frac{c_A}{c} \quad (32)$$

te se konačno dobije izraz:

$$N_A = -D_A \cdot \frac{dc_A}{dy} + (N_A + N_B) \cdot \frac{c_A}{c} \quad (33)$$

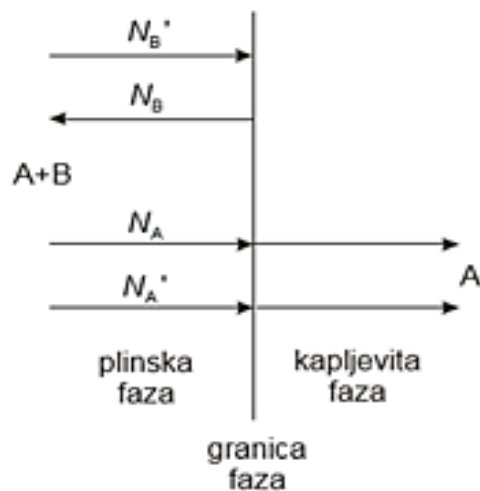
U ovome izrazu član $-D_A \cdot \frac{dc_A}{dy}$ predstavlja fluks uzrokovan difuzijom, odnosno koncentracijskim gradijentom, dok član $(N_A + N_B) \cdot \frac{c_A}{c}$ predstavlja fluks uzrokovan gibanjem smjese. Izraz (33) možemo riješiti ukoliko poznajemo odnose između množinskih flukseva komponenata A i B.

Kod prijenosa tvari u stacionarnim uvjetima razlikuju se dva granična slučaja:

- ekvimolarna protustrujna difuzija,
- jednokomponentna difuzija, tj. difuziju komponente A kroz inertnu komponentu B.

1.5. Jednokomponentna difuzija

Jednokomponentna difuzija obično je nazočna kod laminarnog strujanja smjese komponenata A i B uz granicu faza. Kroz granicu faza prolazi samo komponenta A , dok komponenta B recirkulira kroz svoju ishodišnu fazu kao što je prikazano na slici 2. Ova situacija tipična je za operacije apsorpcije, ekstrakcije, sušenja itd..



Slika 2. Primjer jednokomponentne difuzije

(N - difuzijski fluks; N' - fluks uslijed strujanja).

U ovom slučaju kroz granicu faza prolazi samo komponenta A . Komponenta B ne prolazi kroz granicu faza već recirkulira unutar svoje ishodišne faze. Komponenta A dolazi do granice faza difuzijom te se za nju može napisati⁶:

$$N_{A,uk} = N_A \cdot N'_A \quad (34)$$

gdje je:

N_A - difuzijski fluks

N'_A - fluks uzrokovan strujanjem fluida

Difuzijski fluks izražava se *I. Fickovim zakonom*:

$$N_A = -D_A \cdot \frac{dc_A}{dy}$$

dok fluks uzrokovan strujanjem fluida kao:

$$N'_A = v_B \cdot c_A \quad (35)$$

odnosno:

$$N'_A = N'_B \cdot \frac{c_A}{c_B} \quad (36)$$

s obzirom da se pretpostavlja da je $v_A = v_B = v$, a:

$$v_A = \frac{N'_A}{c_A} = v_B = \frac{N'_B}{c_B}$$

Ukupni fluks kroz granicu faza komponente *B* je:

$$N_B + N'_B = 0 \quad \Rightarrow \quad N_B = -N'_B \quad (37)$$

Difuzijski fluks komponente *A* jednak je difuzijskom fluksu komponente *B*, ali njihovi smjerovi su suprotni:

$$N_A = -N_B \quad (38)$$

Uzimajući u obzir *jed. (37)*:

$$N_A = N'_B \quad (39)$$

slijedi da je:

$$N'_A = N_A \cdot \frac{c_A}{c_B} \quad (40)$$

Ukupni fluks komponente A sada se može izraziti na sljedeći način:

$$N_{A,\text{uk}} = N_A + N'_A = N_A + N_A \cdot \frac{c_A}{c_B} = N_A \cdot \left(1 + \frac{c_A}{c_B}\right) = N_A \cdot \left(\frac{c_A + c_B}{c_B}\right) \quad (41)$$

$$N_{A,\text{uk}} = -D_A \cdot \frac{dc_A}{dy} \cdot \frac{c}{c_B} \quad (42)$$

Izraz (42) predstavlja *Stephanov zakon* difuzije. Integriranjem tog izraza dobije se:

$$N_A = \frac{D \cdot \bar{c}}{\delta_D \cdot \bar{c}_B} \cdot (c_{A1} - c_{A2}) \quad (43)$$

gdje je:

\bar{c} - ukupna srednja množinska koncentracija:

$$\bar{c} = \frac{c_1 + c_2}{2}$$

\bar{c}_B - srednja logaritamska koncentracija komponente B :

$$\bar{c}_B = c_{B,LM} = \frac{c_{B2} - c_{B1}}{\ln\left(\frac{c_{B2}}{c_{B1}}\right)}$$

δ_D - debljina difuzijskog graničnog sloja

Tijekom prijenosa koncentracija komponente A se mijenja, ali i koncentracija inertne komponente B , iako ne prolazi kroz granicu faza, također se mijenja budući da se koncentracija komponente A u ishodišnoj smjesi smanjuje.

Za plinove *Stephanov* zakon ima sljedeći oblik:

$$N_A = \frac{PD}{RT_{GF} \cdot \delta_D} \cdot \frac{\Delta p_{A,LM}}{p_{B,LM}} \quad (44)$$

gdje je:

P - ukupni tlak smjese

$\Delta p_{A,LM}$ - pokretačka sila aktivne komponente

$p_{B,LM}$ - logaritamska srednja vrijednost parcijalnih tlakova inertne komponente na ulazu i izlazu:

$$p_{B,LM} = \frac{p_{B,ulaz} - p_{B,izlaz}}{\ln \left(\frac{p_{B,ulaz}}{p_{B,izlaz}} \right)}$$

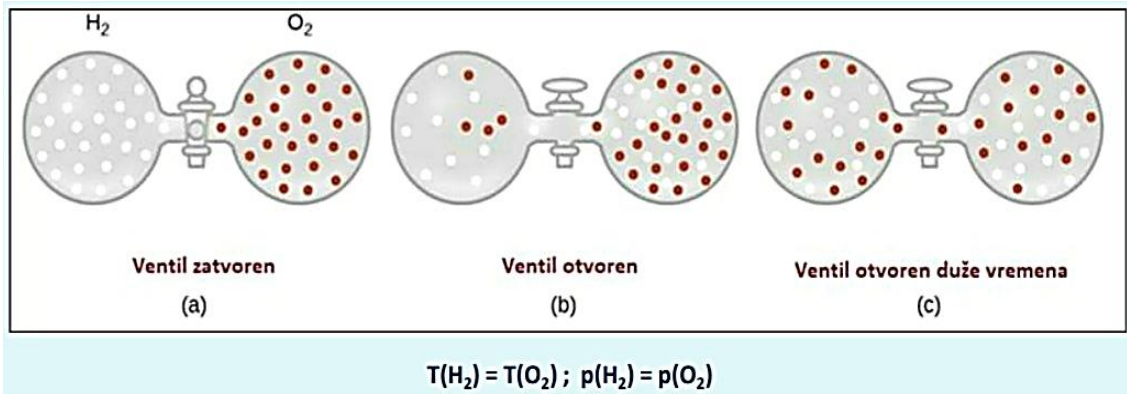
T_{GF} - temperatura na granici faza

1.6. Ekvimolarna protustrujna difuzija

Ekvimolarna protustrujna difuzija je temelj proučavanja toplinskih separacijskih procesa kod kojih dolazi do prijenosa tvari kroz granicu faza u oba smjera (npr. destilacija). Na slici 3 prikazan je pojednostavljeni primjer ekvimolarne protustrujne difuzije. U uvjetima ekvimolarne protustrujne difuzije vrijedi⁷:

$$N_A + N_B = 0 \quad \Rightarrow \quad N_A = -N_B \quad (45)$$

Za svaku jedinicu mase komponente A koja difundira kroz graničnu površinu, prolazi difuzijom kroz tu istu površinu jedinica mase komponente B , ali u suprotnom smjeru. Ukupni fluks je tada jednak nuli.



Slika 3. Primjer ekvimolarne protustrujne difuzije.

Zbog pojednostavljenja, pretpostavlja se da u sustavu vladaju adijabatski uvjeti i da su množinske topline isparavanja za nazočne komponente iste. U tom slučaju vrijedi:

$$c_A = c_B = c$$

$$dc_A = dc_B = dc$$

$$D_A = D_B$$

Jednadžba koja opisuje ekvimolarnu protustrujnu difuziju tada glasi:

$$N_A = -D_A \cdot \frac{dc_A}{dy} \quad (46)$$

Uz uvjet da u sustavu nema kemijske reakcije, tj. da je $N_{A \text{ ul}} = N_{A \text{ iz}}$ analitičko rješenje izraza 46 se dobiva integriranjem za definirane granične uvjete:

$$\text{za: } y = y_1 \quad \Rightarrow \quad c_A = c_{A1}$$

$$\text{za: } y = y_2 \quad \Rightarrow \quad c_A = c_{A2}$$

$$N_A \cdot \int_{y_1}^{y_2} dy = -D_A \cdot \int_{c_{A1}}^{c_{A2}} dc_A \quad (47)$$

$$N_A = \frac{D_A}{(y_2 - y_1)} \cdot (c_{A1} - c_{A2}) \quad (48)$$

odnosno:

$$N_A = \frac{D_A}{\delta_D} \cdot (c_{A1} - c_{A2}) \quad (49)$$

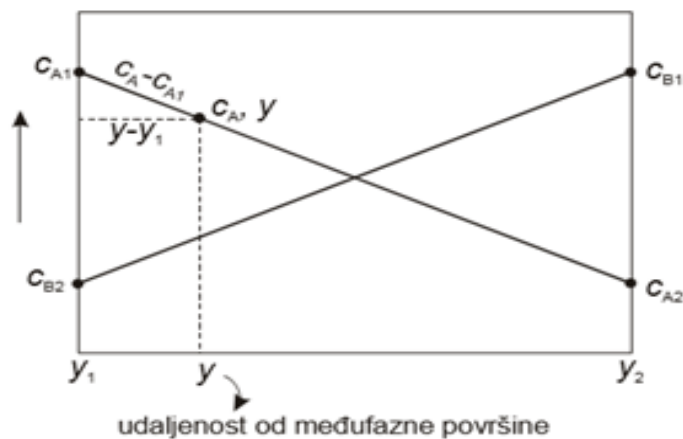
Za plinove jednadžba poprima oblik:

$$N_A = \frac{D_A}{R \cdot T (y_2 - y_1)} \cdot (p_{A1} - p_{A2}) \quad (50)$$

odnosno:

$$N_A = \frac{D_A}{R \cdot T \cdot \delta_D} \cdot (p_{A1} - p_{A2}) \quad (51)$$

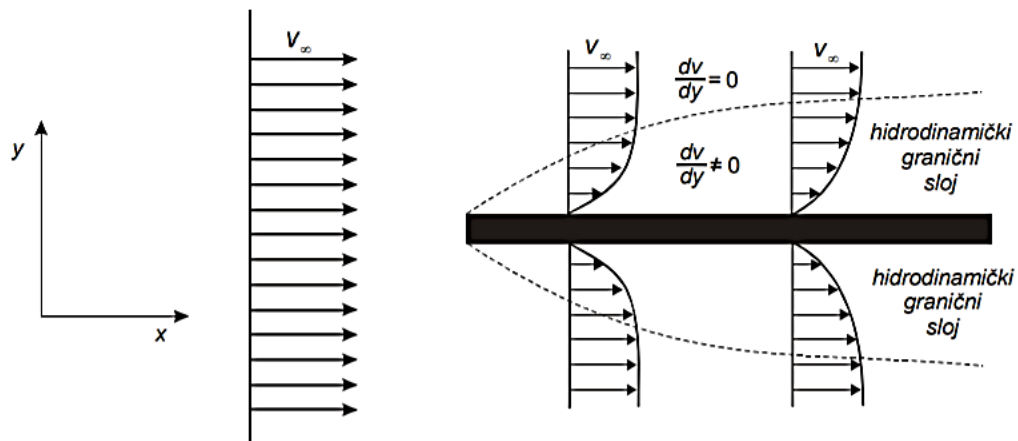
Komponente A i B difundiraju istim množinskim brzinama, ali u suprotnim smjerovima, što uzrokuje linearnu raspodjelu brzina u sustavu (*slika 4*).



Slika 4. Raspodjela koncentracija tijekom ekvimolarne protustrujne difuzije.

1.6.1. Koncentracijski ili difuzijski granični sloj

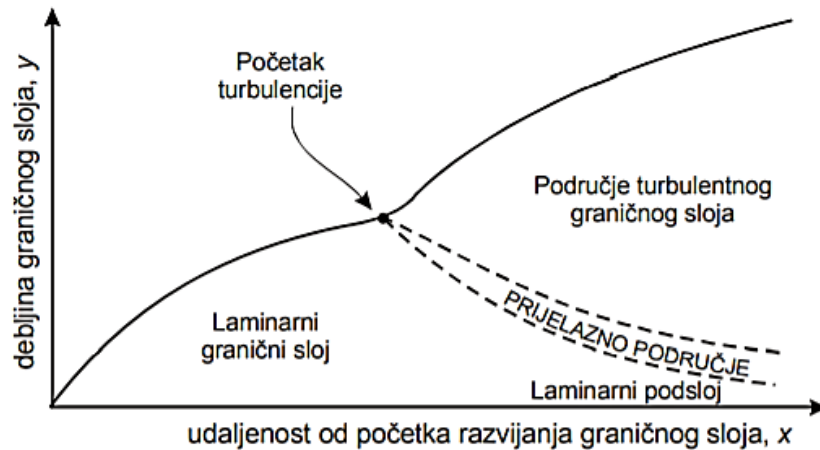
Teoriju graničnog sloja, koja predstavlja osnovu objašnjenja svih prijenosnih pojava u kemijskom inženjerstvu, postavio je znanstvenik *Ludwig Prandtl* 1904. godine. On je ustanovio da pri strujanju viskoznog fluida uz nepokretnu čvrstu površinu, dolazi do usporavanja susjednih slojeva fluida zbog svojstava viskoznosti. Pri višom turbulencijom u sustavu, utjecaj usporavanja osjetit će samo slojevi fluida u neposrednoj blizini stjenke. U ostalim dijelovima fluida na određenoj udaljenosti od nepokretne površine, taj se utjecaj ne osjeća i fluid tu struji turbulentno, tj. neometano (*slika 5*)^{8,9}.



Slika 5. Formiranje hidrodinamičkog graničnog sloja.

Brzina v_∞ predstavlja brzinu strujanja fluida u kojoj se ne osjeća utjecaj čvrste stjenke pa za to područje vrijedi da je $\frac{dv}{dy} = 0$. Dio fluida u kojem se osjeća utjecaj nepokretne površine naziva se *hidrodinamički granični sloj* i u njemu postoji gradijent brzine $\frac{dv}{dy} \neq 0$. Fluid tu struji laminarno pa se i sve prijenosne pojave odvijaju sporim, molekularnim mehanizmom. Hidrodinamički granični sloj utječe dakle na prijenos tvari, topline i količine gibanja, usporavajući taj prijenos, stoga se tijekom vođenja procesa nastoji smanjiti njegova debljina.

Prandtl je također svojim proučavanjima došao do saznanja da struktura graničnog sloja nije jednostavna, nego da se granični sloj na određenoj udaljenosti od početka razdvaja u tri dijela što je vidljivo na slici 6.



Slika 6. Razvoj hidrodinamičkog graničnog sloja.

U potpuno razvijenom turbulentnom toku egzistira tzv. *laminarni podsloj*. To je područje fluida na koji se osjeća utjecaj čvrste površine zbog svojstva viskoznosti, a nalazi se neposredno uz čvrstu površinu. Početak turbulencije može se definirati modificiranom Reynoldsovom značajkom (Re_x):

$$Re_x = \frac{v \cdot x \cdot \rho}{\mu} \quad (52)$$

gdje x predstavlja udaljenost od početka razvijanja graničnog sloja.

Za ravnu ploču vrijedi sljedeća raspodjela modificiranih Reynoldsovih značajki:

- $Re_x < 2 \cdot 10^5$ - laminarni granični sloj
- $2 \cdot 10^5 < Re_x < 3 \cdot 10^6$ - prijelazno područje
- $Re_x > 3 \cdot 10^6$ - turbulentni granični sloj

Rješavanjem cijelog niza diferencijalnih jednažbi *Blasius* predlaže izraze za određivanje debljine hidrodinamičkog graničnog sloja za ravnu ploču:

- za laminarno područje:

$$\delta_H = \frac{k \cdot x}{\sqrt{Re_x}} \quad k = 4,64 \quad (53)$$

- za turbulentno područje:

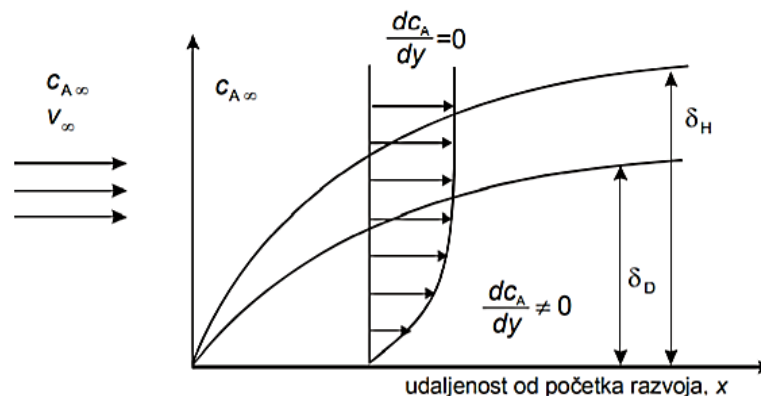
$$\delta_H = \frac{k \cdot x}{\sqrt[5]{Re_x}} \quad k = 0,376 \quad (54)$$

Odnos hidrodinamičkih uvjeta i debljine hidrodinamičkog graničnog sloja općenito može biti izražen na sljedeći način:

$$\delta_H \approx \frac{1}{Re_x^m} \quad (55)$$

što ukazuje da se debljina hidrodinamičkog graničnog sloja smanjuje povećanjem *Re* - značajke.

Kod prijenos tvari, unutar hidrodinamičkog graničnog sloja javlja se i difuzijski, odnosno koncentracijski granični sloj, što je jasno vidljivo na slici 7^{10,11}.



Slika 7. Hidrodinamički i difuzijski granični sloj.

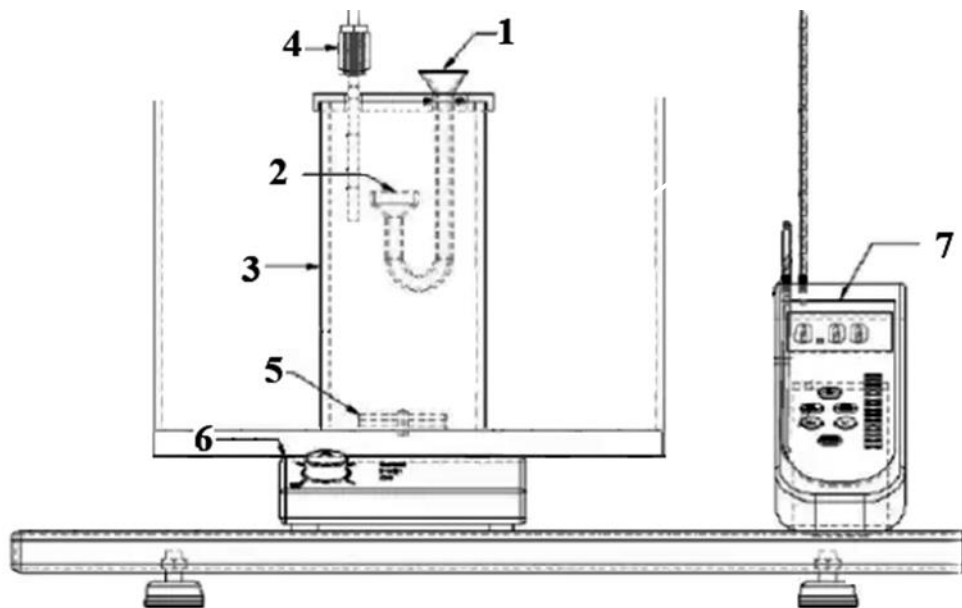
Izvan difuzijskog graničnog sloja nema koncentracijskog gradijenta, što znači da je koncentracija u masi fluida konstantna i obično se označava sa $c_{A\infty}$. Difuzijski granični sloj, koji se formira neposredno uz granicu faza, predstavlja glavni otpor prijenosu tvari. Ako postoji gibanje fluida uz graničnu površinu, prijenos tvari kroz difuzijski sloj odvija se isključivo molekularnom difuzijom.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Metodologija

2.1.1. Opis aparature

Aparatura za eksperimentalno određivanje koeficijenta difuzije prikazana je na slici 8.



Slika 8. Shematski prikaz aparature za provedbu eksperimenta

(1. difuzijska ćelija, 2. pločica s kapilarnim otvorima; 3. posuda za miješanje; 4. konduktometrijska ćelija; 5. magnetsko miješalo; 6. magnetska miješalica; 7. konduktometar).

Detaljan opis aparature prikazan je u poglavlju 3 (*Prikaz rezultata*) s obzirom na to da je jedan od zadataka ovog rada bio konstrukcija aparature za određivanje koeficijenta difuzije otopine NaCl -a u demineraliziranoj vodi.

2.1.2 Provedba eksperimenta

Eksperimentalna određivanja koeficijenta difuzije temelje se na konduktometrijskim mjerenjima, pa je prije same provedbe eksperimenta bilo potrebno odrediti konstantu konduktometrijske ćelije i izvršiti umjeravanje konduktometra. Određivanje konstante konduktometrijske ćelije $k = \frac{l}{A}$ provodilo se pomoću otopine kalijeva klorida poznate koncentracije $c(KCl) = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$ pri temperaturi $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Na toj temperaturi provodnost otopine kalijeva klorida je poznata i iznosi $1013 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$. Određena konstanta korištene ćelije iznosila je 0.464 cm^{-1} . Nakon određivanja konstante konduktometrijske ćelije, neophodno je bilo izvršiti umjeravanje konduktometra po točno propisanim uputstvima proizvođača. Umjeravanje se vršilo uporabom otopina kalijeva klorida poznatih koncentracija. Korištene koncentracije *KCl*-a su bile: 0.2, 0.1, 0.05 i 0.02 mol dm^{-3} . Provodnost navedenih otopina izmjerena je ćelijom koja se potom koristila tijekom cijelog eksperimenta. Umjeravanje se inače provodilo pri temperaturi $25 \text{ }^\circ\text{C}$, a izmjerene vrijednosti uspoređene su s teorijskim vrijednostima iz uputa za korištenje koje je propisao proizvođač. Slaganje izmjerenih podataka i podataka koje daje proizvođač je bilo veoma dobro ($\pm 0.1 \%$).

Zbog sagledavanja utjecaja temperature na vrijednosti koeficijenta difuzije otopine *NaCl*-a u demineraliziranoj vodi, eksperimenti su provedeni pri četiri različite temperature ($T = 15, 25, 30$ i $40 \text{ }^\circ\text{C}$) koje su tijekom eksperimenta održavane konstantnima pomoću termostata tipa *Huber CC3*. Množinska koncentracija otopine *NaCl*-a u svim eksperimentima iznosila je $c = 3 \text{ mol dm}^{-3}$. Volumen demineralizirane vode u posudi za miješanje iznosio je 1.571 dm^3 , a ista je bila miješana elektromagnetskom miješalicom čija je brzina vrtnje iznosila $100 \text{ okr. min}^{-1}$. Nakon što je demineralizirana voda u posudi termostatirana na određenu temperaturu, u nju se uranjala difuzijska ćelija ispunjena otopinom *NaCl*-a i potom započela konduktometrijska mjerenja. Konduktometar, koji je bio spojen s računalom bilježio je promjenu provodnosti svake 3 sekunde. Po završetku mjerenja eksperimentalni podatci su obrađeni programskim paketom *Microsoft Excel*.

Da bi se eksperimentalno odredio koeficijent difuzije otopine natrijeva klorida *I. Fickov zakon* bilo je potrebno modificirati uporabom veličina karakterističnih za ispitivani sustav u kojem su se provodila navedena konduktometrijska mjerenja:

$$N_A = -D_{A,Exp} \frac{dc_A}{dy} \quad (56)$$

$$\frac{V}{C_M} \frac{dG}{dt} = -D_{A,Exp} \left(\frac{\pi d_K^2}{4} \right) N_K \frac{c}{l_K} \quad (57)$$

gdje je:

V – volumen vode u difuzijskoj ćeliji [dm^3]

l_K – duljina kapilara [cm]

d_K – promjer kapilara [cm]

N_K – broj kapilara

c – množinska koncentracija otopine *NaCl* [mol dm^{-3}]

C_M – promjena vodljivosti po jediničnoj promjeni množinske koncentracije [$\mu\text{S mol}^{-1} \text{dm}^3$]

dG/dt – promjena vodljivosti s procesnim vremenom [$\mu\text{S s}^{-1}$]

Modificiranjem *jed.* (57) dobije se izraz iz kojeg je moguće odrediti koeficijent difuzije:

$$D_{A,Exp} = \frac{4 \cdot V \cdot l_K}{\pi \cdot d_K^2 \cdot N_K \cdot c \cdot C_M} \cdot \frac{dG}{dt} \quad (58)$$

U nastavku teksta prikazan je primjer izračuna koeficijenta difuzije za otopinu *NaCl*-a koncentracije 3 mol dm^{-3} koja difundira u demineraliziranoj vodi pri temperaturi $40 \text{ }^\circ\text{C}$. U *tablici 2* dati su podaci vezani uz aparaturu te eksperimentalne vrijednosti potrebne za određivanje koeficijenta difuzije.

Tablica 2. Prikaz podataka potrebnih za izračun eksperimentalne vrijednosti koeficijenta difuzije.

| | |
|---|---------------------------|
| c [mol dm ⁻³] | 3 |
| V [cm ⁻³] | 1571 |
| l_K [cm] | 0.5 |
| d_K [cm] | 0.1 |
| N_K | 103 |
| k [cm ⁻¹] | 0.464 |
| C_M' [μS cm ⁻¹ mol ⁻¹ dm ³] | 119690 |
| dk/dt [μS cm ⁻¹ s ⁻¹] | 0.063 |
| C_M [μS mol ⁻¹ dm ³] | 257952.6 |
| dG/dt [μS s ⁻¹] | 0.13578 |
| $D_{NaCl,Eksp}$ [cm ² s ⁻¹] | 1.7046 x 10 ⁻⁴ |

Promjena provodnosti po jediničnoj promjeni množinske koncentracije C_M' , dobiva se eksperimentalno iz nagiba baždarnе krivulje konduktometrijske ćelije, dok je dk/dt dobiven iz nagiba krivulje dobivene pri mjerenju provodnosti dane otopine. Za određivanje vodljivosti potrebno je vrijednosti promjene provodnosti dk/dt podijeliti s vrijednošću konstante konduktometrijske ćelije:

$$C_M = \frac{C_M'}{k} = \frac{119690 \mu S \text{ cm}^{-1} / \text{mol dm}^{-3}}{0.464 \text{ cm}^{-1}} = 257952.6 \frac{\mu S}{\text{mol dm}^{-3}} \quad (59)$$

$$\frac{dG}{dt} = \frac{\frac{d\kappa}{dt}}{k} = \frac{0.063 \mu S \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1}}{0.464 \text{ cm}^{-1}} = 0.13578 \mu S \text{ s}^{-1} \quad (60)$$

Uvrštavanjem te vrijednosti u *jed. 58* dobije se eksperimentalno određen koeficijent difuzije:

$$D_{\text{NaCl,Eksp}} = \frac{4 \cdot 1571 \text{ cm}^{-3} \cdot 0.5 \text{ cm} \cdot 0.13578 \mu S \text{ s}^{-1}}{\pi \cdot (0.1 \text{ cm})^2 \cdot 103 \cdot 1 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 257952.6 \frac{\mu S}{\text{mol dm}^{-3}}} \quad (61)$$

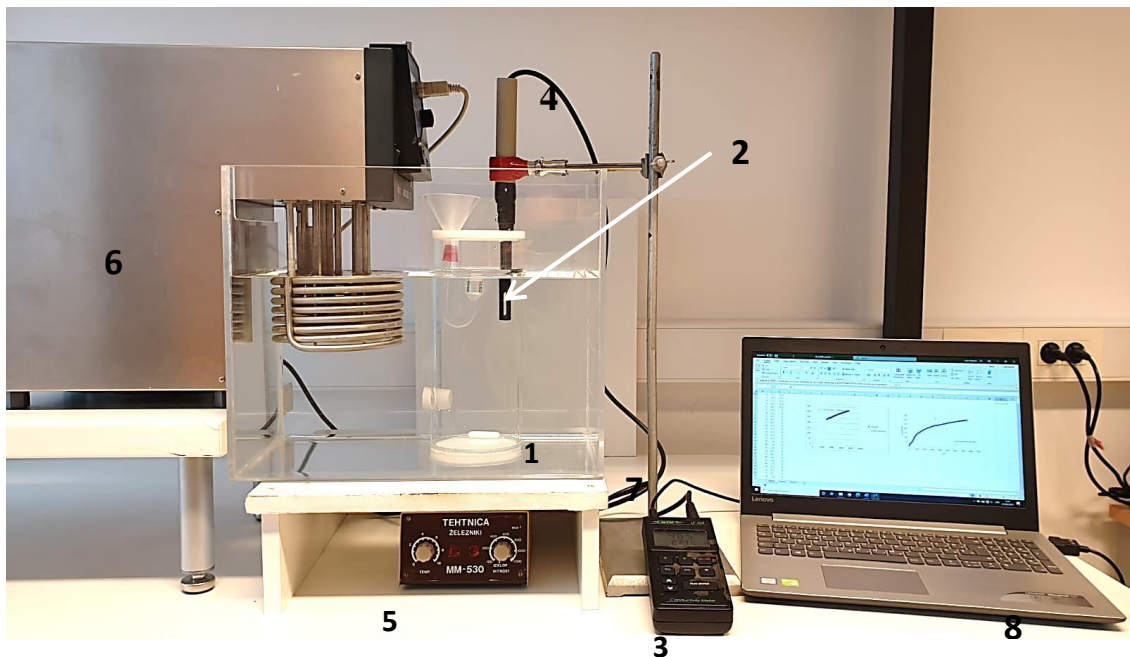
$$D_{\text{NaCl,Eksp}} = 1.7046 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

Koeficijenti difuzije otopine *NaCl*-a u demineraliziranoj vodi pri ostalim temperaturama određeni su eksperimentalno na identičan način.

3. PRIKAZ REZULTATA

3.1. *Sastavljanje i opis aparature za eksperimentalno određivanje vrijednosti koeficijenta difuzije u kapljevina*

U prvom dijelu ovog rada izvršeno je sastavljanje aparature za eksperimentalno određivanje vrijednosti koeficijenta difuzije otopine NaCl -a u demineraliziranoj vodi (slika 9).



Slika 9. Aparatura za provedbu eksperimenta

(1. posuda s magnetskim miješalom, 2. difuzijska ćelija, 3. konduktometar, 4. konduktometrijska ćelija, 5. magnetska miješalica, 6. termostat, 7. termostatska kupelj, 8. računalo).

Osnovni dio aparature je posuda s demineraliziranom vodom u koju difundira otopina NaCl -a (slika 9; br. 1). Izrađena je od prozirnog pleksiglasa, radi mogućnosti praćenja stanja ispitivane otopine tijekom eksperimenta. Promjer posude iznosio je 0.1 m, visina 0.2 m, dok joj je volumen bio 2 dm^3 . Demineralizirana voda kojom je posuda bila ispunjena, prije početka eksperimenta imala je električnu provodnost u rasponu od $0.5 - 1 \mu\text{S cm}^{-1}$. Posuda je bila zatvorena teflonskim poklopcem, koji je imao pogodne otvore

za konduktometrijsku i difuzijsku ćeliju (*slika 10*). Unutar posude nalazilo se magnetsko miješalo. Brzina vrtnje magnetskog miješala u svim eksperimentima iznosila je $100 \text{ okr. min}^{-1}$.



Slika 10. Posuda za određivanje koeficijenta difuzije.

U cilju postizanja odgovarajuće temperature cjelokupnog sustava, posuda za miješanje bila je uronjena u termostatsku kupelj. Za reguliranje zadane temperature sustava korišten je termostat tipa *Huber CC3*. Preciznost tog termostata iznosila je $\pm 0.01 \text{ }^\circ\text{C}$.

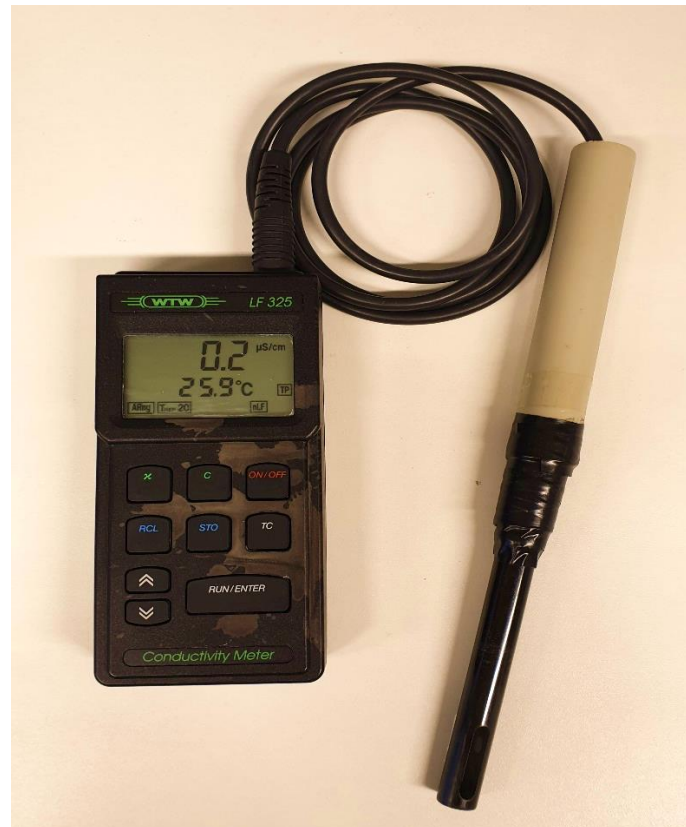
Kao što je već navedeno, u posudi s demineraliziranom vodom uvodila se difuzijska ćelija koja je prikazana na slici 11.



Slika 11. Difuzijska ćelija i pločica s kapilarnim otvorima.

To je savinuta staklena cijev kojoj se na jednom kraju nalazi ljevak za dolijevanje otopine $NaCl$ -a, dok je na drugom kraju učvršćena teflonska pločica s kapilarnim otvorima. Na okrugloj teflonskoj pločici nalaze se 103 kapilare duljine 5 mm i promjera 1 mm. Tijekom eksperimenta dio difuzijske ćelije s teflonskom pločicom mora biti u potpunosti uronjen u demineraliziranu vodu. Eksperimentalno određivanje koeficijenta difuzije temelji se na mjerenju promjene električne provodnosti demineralizirane vode u koju difundira otopina $NaCl$ -a. Za mjerenje električne vodljivosti koristila se konduktometrijska ćelija i konduktometar tipa *WTW-LF 32T9* koji je bio serijski spojen s računalom.

Konduktometar i konduktometrijska ćelija prikazani su na *slici 12*. Korištena konduktometrijska ćelija je komercijalna, ali ipak specifične izvedbe. Metalnog je kućišta, a otvor između elektroda na njenom dnu minimalno remeti osnovni tok kapljevine u posudi. Konduktometar je namješten tako da automatski mjeri i upućuje podatke na računalo svake tri sekunde.



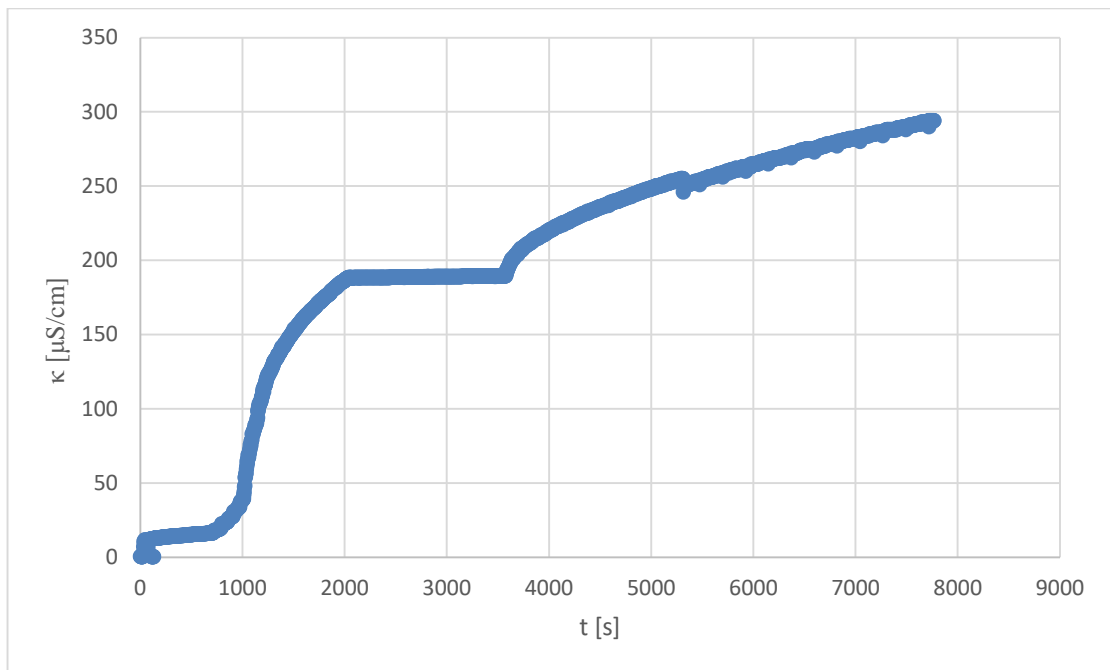
Slika 12. Konduktometar tipa WTW-LF 32T9 i njegova konduktometrijska ćelija.

3.2. Utjecaj temperature na vrijednost koeficijenta difuzije otopine NaCl-a u demineraliziranoj vodi

Na sastavljenoj aparaturi, detaljno opisanoj u *poglavljju 3.1.*, izvršena je analiza utjecaja temperature na brzinu difuzije tj. na vrijednost koeficijenta difuzije otopine NaCl-a u demineraliziranoj vodi. Postupak određivanja prikazan je u *poglavljju 2.1.2.* s tim što se u svim eksperimentima koristila vodena otopina NaCl-a množinske koncentracije $c = 3 \text{ mol dm}^{-3}$.

Koeficijenti difuzije određivani su primjenom konduktometrijskih mjerenja pri temperaturama 15, 25, 30 i 40 °C. Vrijednosti provodnosti otopine demineralizirane vode i NaCl-a registrirani su i bilježeni računalom svake tri sekunde. Početak mjerenja započinjao je neposredno prije trenutka uvođenja difuzijske ćelije u demineraliziranu vodu. Provodnost otopine praćena je potom do početka uspostave njene ravnotežne vrijednosti.

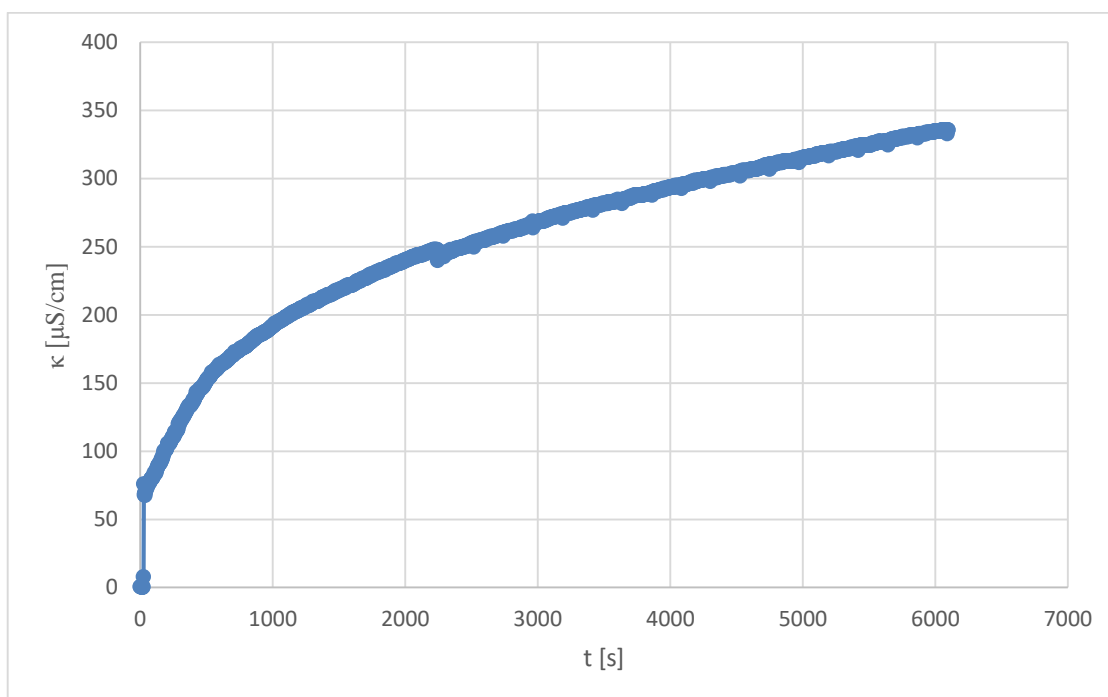
Eksperimentalni podaci, dobiveni pri različitim temperaturama sustava, prikazani su na *slikama 13-16*, dok su u *tablicama 3-6* dati eksperimentalni podaci potrebni za određivanje koeficijenta difuzije, kao i same vrijednosti $D_{\text{NaCl,Eksp}}$.



Slika 13. Promjena električne provodnosti tijekom difuzije otopine *NaCl*-a u demineraliziranoj vodi pri temperaturi 15 °C ($c_{\text{NaCl}} = 3 \text{ mol dm}^{-3}$).

Tablica 3. Eksperimentalno određeni podaci i vrijednost koeficijenta difuzije otopine *NaCl*-a u demineraliziranoj vodi pri temperaturi 15 °C ($c_{\text{NaCl}} = 3 \text{ mol dm}^{-3}$).

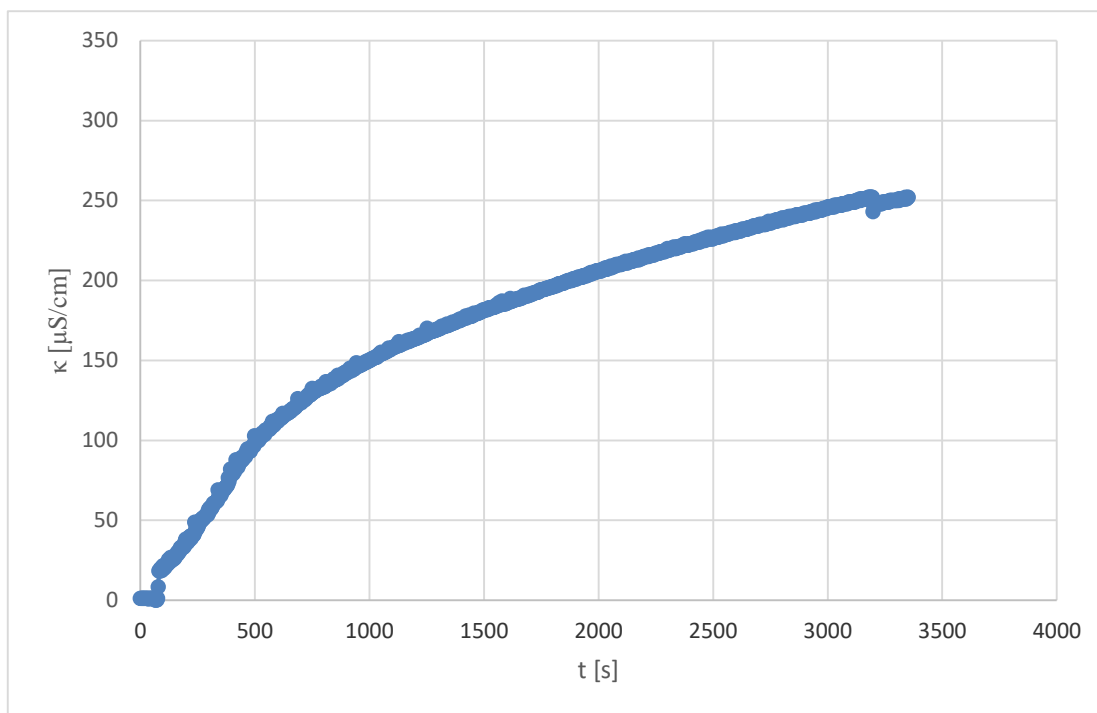
| | | |
|------------------------|---|-------------------------|
| C_M' | $[\mu\text{S cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3]$ | 119690 |
| $d\kappa/dt$ | $[\mu\text{S cm}^{-1} \text{ s}^{-1}]$ | 0.018 |
| C_M | $[\mu\text{S mol}^{-1} \text{ dm}^3]$ | 257952.6 |
| dG/dt | $[\mu\text{S s}^{-1}]$ | 0.03879 |
| $D_{\text{NaCl,Eksp}}$ | $[\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}]$ | 4.8675×10^{-5} |



Slika 14. Promjena električne provodnosti tijekom difuzije otopine *NaCl*-a u demineraliziranoj vodi pri temperaturi 25 °C ($c_{\text{NaCl}} = 3 \text{ mol dm}^{-3}$).

Tablica 4. Eksperimentalno određeni podaci i vrijednost koeficijenta difuzije otopine *NaCl*-a u demineraliziranoj vodi pri temperaturi 25 °C ($c_{\text{NaCl}} = 3 \text{ mol dm}^{-3}$).

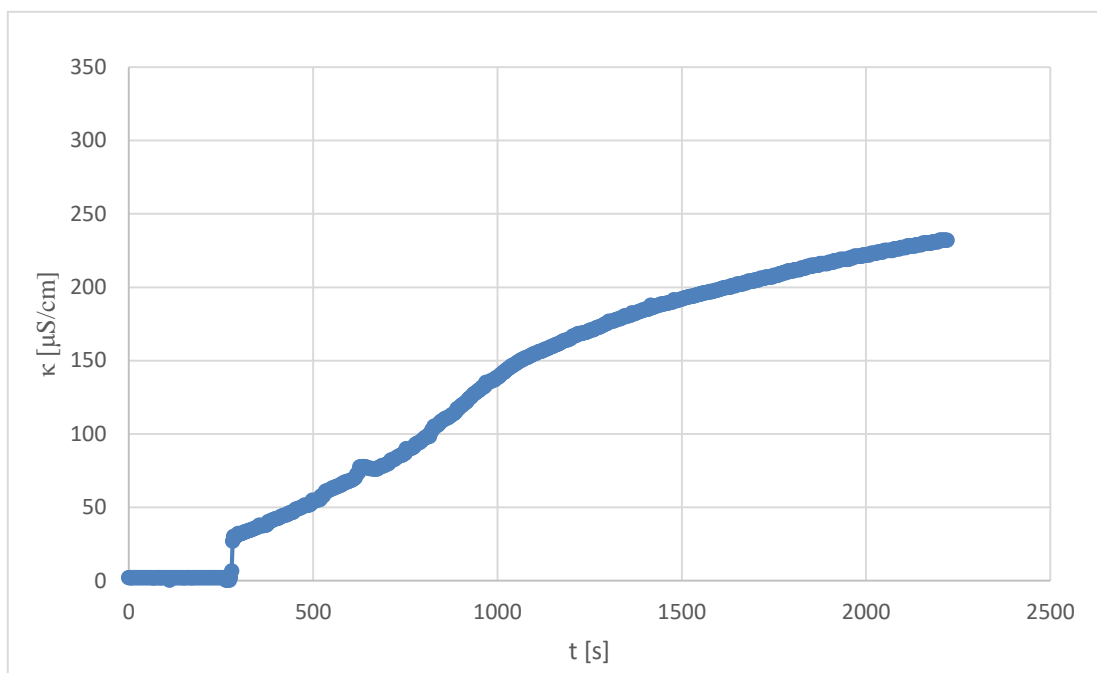
| | | |
|-----------------------|---|-------------------------|
| C_M' | $[\mu\text{S cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3]$ | 119690 |
| $d\kappa/dt$ | $[\mu\text{S cm}^{-1} \text{ s}^{-1}]$ | 0.027 |
| C_M | $[\mu\text{S mol}^{-1} \text{ dm}^3]$ | 257952.6 |
| dG/dt | $[\mu\text{S s}^{-1}]$ | 0.05819 |
| $D_{\text{NaCl,Exp}}$ | $[\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}]$ | 7.3014×10^{-5} |



Slika 15. Promjena električne provodnosti tijekom difuzije otopine *NaCl*-a u demineraliziranoj vodi pri temperaturi 30 °C ($c_{\text{NaCl}} = 3 \text{ mol dm}^{-3}$).

Tablica 5. Eksperimentalno određeni podaci i vrijednosti koeficijenta difuzije otopine *NaCl*-a u demineraliziranoj vodi pri temperaturi 30 °C ($c_{\text{NaCl}} = 3 \text{ mol dm}^{-3}$).

| | | |
|-----------------------|---|----------|
| C_M' | $[\mu\text{S cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3]$ | 119690 |
| $d\kappa/dt$ | $[\mu\text{S cm}^{-1} \text{ s}^{-1}]$ | 0.039 |
| C_M | $[\mu\text{S mol}^{-1} \text{ dm}^3]$ | 257952.6 |
| dG/dt | $[\mu\text{S s}^{-1}]$ | 0.08405 |
| $D_{\text{NaCl,Exp}}$ | $[\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}]$ | 0.000105 |

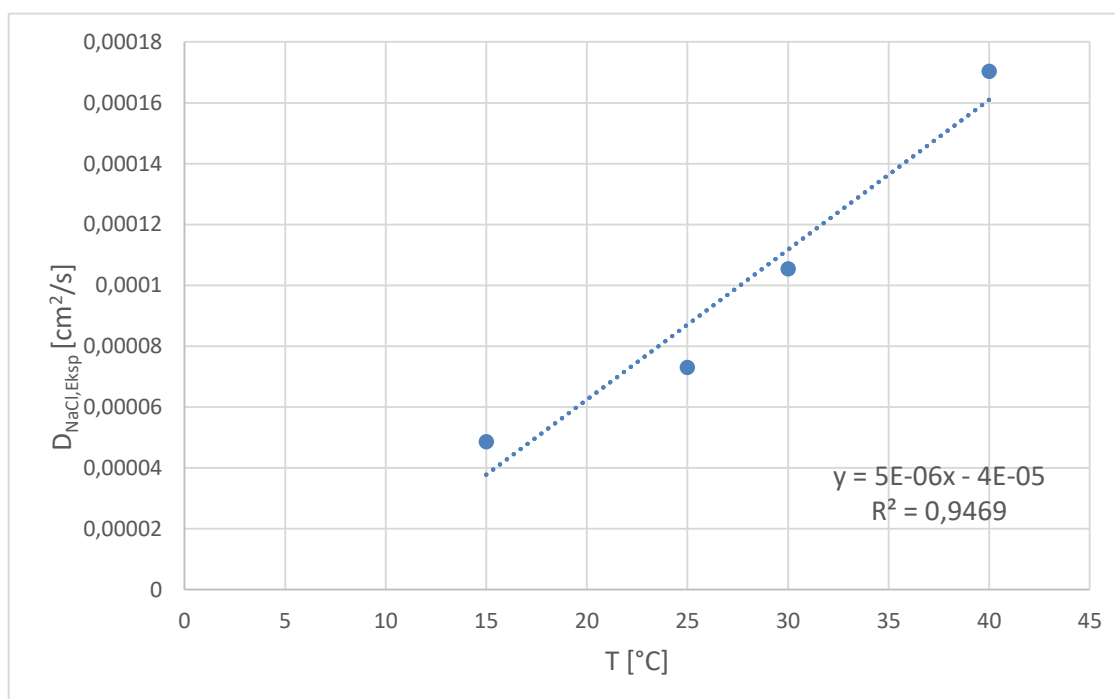


Slika 16. Promjena električne provodnosti tijekom difuzije otopine *NaCl*-a u demineraliziranoj vodi pri temperaturi 40 °C ($c_{\text{NaCl}} = 3 \text{ mol dm}^{-3}$).

Tablica 6. Eksperimentalno određeni podaci i vrijednosti koeficijenta difuzije otopine *NaCl*-a u demineraliziranoj vodi pri temperaturi 40 °C ($c_{\text{NaCl}} = 3 \text{ mol dm}^{-3}$).

| | | |
|-----------------------|---|----------|
| C_M' | $[\mu\text{S cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3]$ | 119690 |
| $d\kappa/dt$ | $[\mu\text{S cm}^{-1} \text{ s}^{-1}]$ | 0.063 |
| C_M | $[\mu\text{S mol}^{-1} \text{ dm}^3]$ | 257952.6 |
| dG/dt | $[\mu\text{S s}^{-1}]$ | 0.13578 |
| $D_{\text{NaCl,Exp}}$ | $[\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}]$ | 0.00017 |

Uporabom podatka prethodno opisanih mjerenja moguće je prikazati ovisnost eksperimentalno određenih vrijednosti koeficijenta difuzije otopine $NaCl$ -a u demineraliziranoj vodi o temperaturi sustava (*slika 16*).



Slika 16. Utjecaj temperature na vrijednost eksperimentalno određenog koeficijenta difuzije otopine $NaCl$ -a u demineraliziranoj vodi ($c_{NaCl} = 3 \text{ mol dm}^{-3}$).

3.3. Određivanje koeficijenta difuzije primjenom analitičkog izraza Wilke-Changa

Jedan od najčešće korištenih izraza za izračunavanje koeficijenta difuzije u kapljevima, je upravo Wilke-Changa-ov izraz. Charles R. Wilke i Pin Chang 1955. godine izvide sljedeći analitički izraz za određivanje koeficijenta difuzije koji je korišten i u ovom radu:

$$D_{\text{NaCl,Teor}} = \frac{7.4 \cdot 10^{-8} \cdot (\Phi M_B)^{\frac{1}{2}} \cdot T}{\mu \cdot V_A^{0.6}} \quad (62)$$

gdje je:

Φ – empirijski parametar [iznosi 2.6 kad se kao otapalo koristi voda]

M_B – množinska masa otapala [za vodu 18 g mol⁻¹]

T – temperatura [313.15 K]

μ – dinamička viskoznost otapala [0.6539 mPa s]¹²

V_A – množinski volumen otopljene tvari [20.84 cm³ mol⁻¹]

Množinski volumen otopljene soli V_A računa se pomoću gustoće otopine soli i čiste vode, te molaliteta otopine:

$$V_A = \frac{1}{b} \cdot \left(\frac{1000 + b \cdot M_A}{\rho} - \frac{1000}{\rho_0} \right) \quad (63)$$

gdje je:

b – molalitet otopine [mol kg⁻¹]

M_A – množinska masa soli [g mol⁻¹]

ρ – gustoća otopine [g cm⁻³]

ρ_0 – gustoća vode [g cm⁻³]

| Sodium Chloride in Water | | | | | | | |
|-----------------------------|--|---------|---------|---------|--------|--------|--------|
| Concentration (% Weight) | Temperature in degrees Centigrade (°C) | | | | | | |
| | 0°C | 10°C | 25°C | 40°C | 60°C | 80°C | 100°C |
| | Density (kg/L) | | | | | | |
| 1 | 1.00747 | 1.00707 | 1.00409 | 0.99908 | 0.9900 | 0.9785 | 0.9651 |
| 2 | 1.01509 | 1.01442 | 1.01112 | 1.00593 | 0.9967 | 0.9852 | 0.9719 |
| 4 | 1.03038 | 1.02920 | 1.02530 | 1.01977 | 1.0103 | 0.9988 | 0.9855 |
| 8 | 1.06121 | 1.05907 | 1.05412 | 1.04798 | 1.0381 | 1.0264 | 1.0134 |
| 12 | 1.09244 | 1.08946 | 1.08365 | 1.07699 | 1.0667 | 1.0549 | 1.0420 |
| 16 | 1.12419 | 1.12056 | 1.11401 | 1.10688 | 1.0962 | 1.0842 | 1.0713 |
| 20 | 1.15663 | 1.15254 | 1.14533 | 1.13774 | 1.1268 | 1.1146 | 1.1017 |
| 24 | 1.18999 | 1.18557 | 1.17776 | 1.16971 | 1.1584 | 1.1463 | 1.1331 |
| 26 | 1.20709 | 1.20254 | 1.19443 | 1.18614 | 1.1747 | 1.1626 | 1.1492 |

Slika 17. Tablica gustoća otopina natrijeva klorida¹³

Pomoću podataka prikazanih na *slici 17* određena je gustoća otopine.

Množinska koncentracija je izračunata iz masene koncentracije temeljem sljedećeg proračuna:

$$c_{(12\%)} = \frac{12 \text{ g NaCl}}{100 \text{ g otopine}} \cdot 1.07699 \frac{\text{g otopine}}{\text{cm}^3 \text{ otopine}} \div 58.45 \frac{\text{g NaCl}}{\text{mol NaCl}} \cdot 1000 \frac{\text{cm}^3}{\text{dm}^3}$$

$$c_{(12\% \text{ mas})} = 2.211 \text{ mol dm}^{-3}$$

Za 16% mas. otopinu NaCl-a na identičan način se dobije množinska koncentracija koja iznosi:

$$c_{(16\% \text{ mas})} = 3.0299 \text{ mol dm}^{-3}$$

Gustoća otopine koncentracije 3 mol dm^{-3} i temperature 40°C određena je interpolacijom:

$$y = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} (x - x_1) + y_1$$

$$\rho_{1\text{M NaCl}} = \frac{(1.10688 - 1.07699) \text{ g cm}^{-3}}{(3.0299 - 2.211) \text{ mol dm}^{-3}} (3 - 2.211) \text{ mol dm}^{-3} + 1.07699 \text{ g cm}^{-3}$$

$$\rho_{1\text{M NaCl}} = 1.10578 \text{ g cm}^{-3}$$

Molalitet otopine *NaCl*-a koncentracije 3 mol dm^{-3} i temperature 40°C izračunat je na temelju podatka o gustoći na sljedeći način:

$$m_{\text{otopine}} = V_{\text{otopine}} \cdot \rho_{\text{otopine}} = 100 \text{ cm}^3 \cdot 1.10578 \frac{\text{g otopine}}{\text{cm}^{-3} \text{ otopine}} = 110.58 \text{ g}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{otopine}} - m_{\text{NaCl}} = 110.58 \text{ g} - 17.535 \text{ g} = 93.045 \text{ g}$$

$$b = \frac{n_{\text{otop.tvari}}}{m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{m_{\text{otop.tvari}}}{m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot M_{\text{NaCl}}} \quad \left[\frac{\text{mol otop. tvari}}{\text{kg H}_2\text{O}} \right] \quad (64)$$

$$b = \frac{17.535 \text{ g NaCl}}{93.045 \text{ g H}_2\text{O} \cdot 58.45 \frac{\text{g NaCl}}{\text{mol NaCl}}} \cdot 1000 \frac{\text{g H}_2\text{O}}{\text{kg H}_2\text{O}} = 3.224 \frac{\text{mol NaCl}}{\text{kg H}_2\text{O}}$$

Dobivene vrijednosti su uvrštene u *izraz 63* iz kojeg je dobiven množinski volumen:

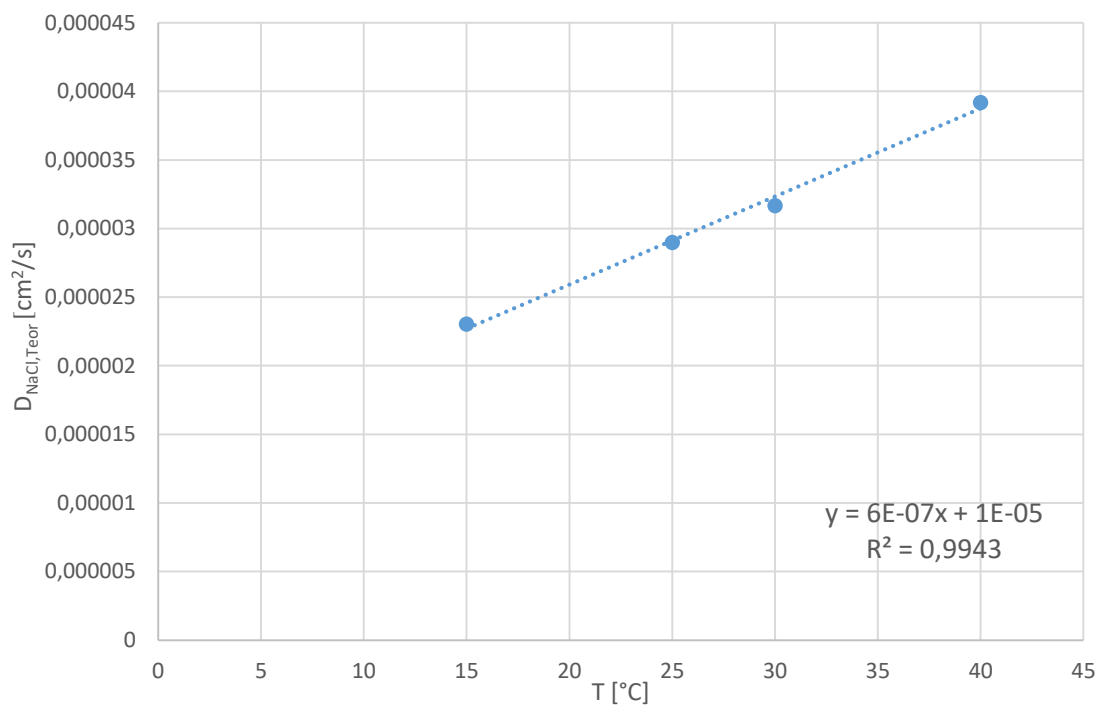
$$V_A = \frac{1}{3.224} \cdot \left(\frac{1000 + 3.224 \cdot 58.45}{1.10578} - \frac{1000}{0.9925} \right)$$

$$V_A = 20.84 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Primjenom izraza *Wilke-Changa* dobivena je teorijska vrijednost za koeficijent difuzije:

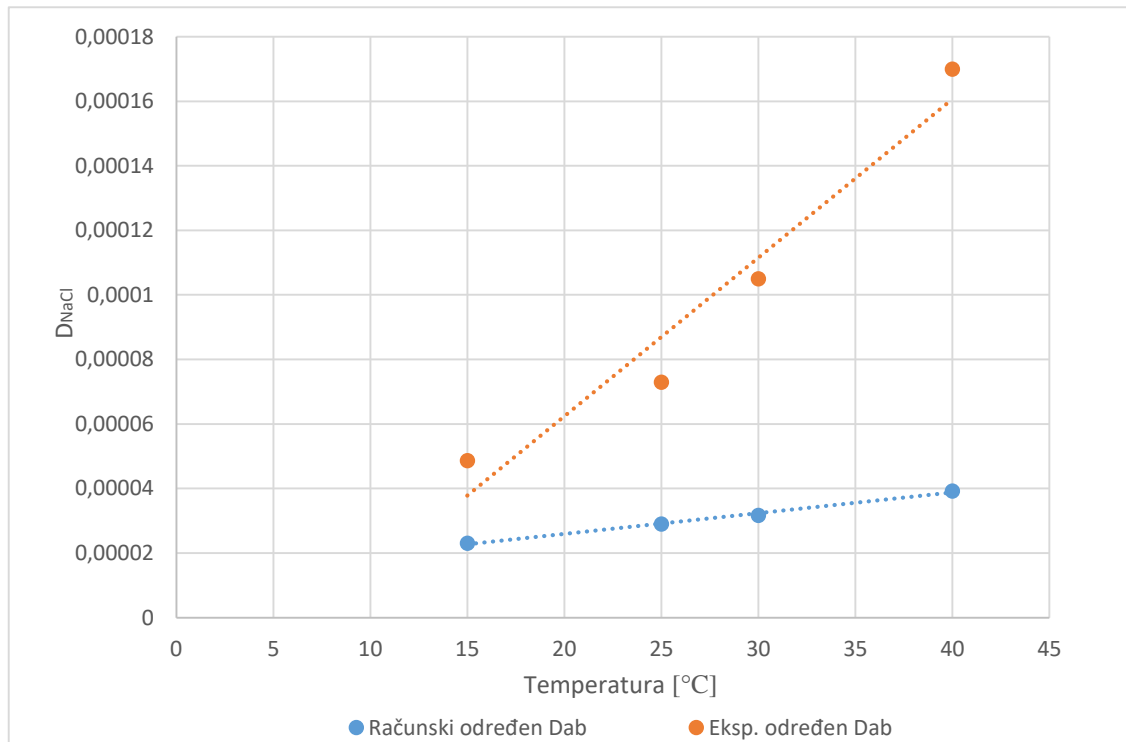
$$D_{\text{NaCl,Teor}} = \frac{7.4 \cdot 10^{-8} \cdot (2.6 \cdot 18)^{\frac{1}{2}} \cdot 313.15}{0.6539 \cdot 20.84^{0.6}} = 3.9197 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

Uporabom podataka prethodno opisanih izračuna moguće je prikazati ovisnost analitički određenih vrijednosti koeficijenta difuzije otopine *NaCl*-a u demineraliziranoj vodi o temperaturi sustava (*slika 18*).



Silika 18. Utjecaj temperature otopine $NaCl$ -a na vrijednost koeficijenta difuzije određenog *Wilke-Changovim* analitičkim izrazom.

3.4. Usporedba vrijednosti koeficijenata difuzije određenih eksperimentalno i pomoću analitičkog izraza *Wilke-Changa*



Slika 19. Usporedba promjene teorijski i eksperimentalno određenog koeficijenta difuzije s promjenom temperature.

4. RASPRAVA

Sve jedinične operacije procesnog kemijskog inženjerstva zasnivaju se na zakonitostima prijenosa tvari, količine gibanja i energije. Shodno tome, one se dijele u tri velike grupe: mehaničke, toplinske i difuzijske. Izučavanje zakonitosti prijenosnih pojava predmet su interesa brojnih istraživača. Njihova istraživanja usmjerena su na definiranje pogonskih sila procesa, te na sagledavanje otpora koji ograničavaju brzinu samog procesa. Rezultati ovakvih istraživanja mogu biti vrlo korisni prilikom projektiranja, dimenzioniranja procesnih uređaja te samog vođenja procesa.

Ukoliko sustav sadrži dvije ili više komponenata te ako postoji razlika u koncentracijama tih komponenata na pojedinim lokacijama sustava, tada dolazi do spontanog prijenosa tvari i postoji prirodna tendencija sustava za uspostavljanjem ravnotežnog stanja. Ovisno o hidrodinamičkim uvjetima u analiziranom sustavu prijenos tvari se može odvijati vrtložnim ili molekularnim mehanizmom tj. molekularnom difuzijom. Molekularna difuzija odvija se u čvrstim sustavima kao i u fluidima kod kojih nema miješanja slojeva, tj. kada on struji laminarno ili kada miruje. Ona je iznimno spor proces, te stoga predstavlja ograničavajući faktor u brojnim jediničnim operacijama i kemijskim reakcijama.

Molekularnu difuziju analitički je opisao znanstvenik *Adolf Fick* 1855. godine i iz njegove zakonitosti se može uočiti da je pri stacionarnim uvjetima maseni fluks proporcionalan razlici koncentracija, a obrnuto proporcionalan udaljenosti, odnosno putu difuzije. Konstanta proporcionalnosti u tom zakonu naziva se koeficijent difuzije, odnosno difuzivnost i njena numerička vrijednost direktno ukazuje na brzinu kojom neka komponenta difundira kroz neku drugu komponentu.

S obzirom na to da koeficijent difuzije ovisi o temperaturi, tlaku i koncentraciji komponenata nazočnih u sustavu u ovom radu sagledavan je utjecaj temperature na vrijednost tog koeficijenta otopine *NaCl*-a koja difundira u demineraliziranoj vodi. Svi eksperimenti u ovom radu provodili su se na aparaturi vlastite izvedbe koja je prikazana na *slici 9* i detaljno opisana u *poglavlju 3*. Kao glavni dio te aparature treba istaknuti difuzijsku ćeliju, koja je prikazana na *slici 11*. Na jednom od njenih krajeva nalazi se teflonska pločica s kapilarnim otvorima kroz koje otopina *NaCl*-a difundira u demineraliziranu vodu. Nazočnost otopine *NaCl*-a u demineraliziranoj vodi uzrokuje promjenu njene električne provodnosti. Električna provodnost otopine u ovom radu

određivana je konduktometrom tipa *WTW-LF 32T9*, postupkom detaljno opisanim u *poglavlju 2.1.2*.

Prije početka konduktometrijskih mjerenja određena je konstanta konduktometrijske ćelije i izvršeno je umjeravanje, odnosno baždarenje konduktmetra. Za umjeravanje je korištena otopina *KCl*-a poznate koncentracije i uočeno je veoma dobro slaganje eksperimentalno dobivenih vrijednosti provodnosti s onima koje je dao proizvođač.

Kako bi se uočio utjecaj temperature na vrijednost koeficijenta difuzije, difuzijski koeficijent otopine *NaCl*-a određen je pri četiri različite temperature sustava ($T = 15, 25, 30$ i 40 °C), s tim što je pri svim mjerenjima množinska koncentracija otopine *NaCl*-a bila konstantna i iznosila je $c = 3 \text{ mol dm}^{-3}$. Podatke o provodnosti ispitivanog sustava konduktometar je upućivao na računalo svake tri sekunde. Rezultati eksperimentalnih mjerenja prikazani su na *slikama 13-16* i to kao ovisnost provodnosti otopine u posudi za miješanje o procesnom vremenu.

Korištenjem *izraza* (58) određene su vrijednosti eksperimentalnog koeficijenta difuzije $D_{\text{NaCl,Eksp}}$. Dobiveni podaci prezentirani su u *tablicama 3-6*, dok je cjelokupan proračun prezentiran u *poglavlju 2.1.2*.

Na *slici 16* prikazan je utjecaj temperature na vrijednosti eksperimentalno određenog koeficijenta difuzije otopine *NaCl*-a. Dobiveni rezultati ukazuju da povećanjem temperature vrijednost koeficijenta difuzije se znatno povećava. Ta ovisnost ima linearan karakter koji se može prikazati analitičkim izrazom:

$$D_{\text{NaCl,Eksp}} = 5 \cdot 10^{-6}T - 4 \cdot 10^{-5} \quad (65)$$

Iz vrijednosti koeficijenta determinacije koji je iznosio $R^2 = 0.947$ može se zaključiti da je ispitivana ovisnost izrazito linearna.

Nakon određenih eksperimentalnih vrijednosti koeficijenta difuzije otopine *NaCl*-a, bilo je potrebno odrediti i teorijske vrijednosti tog koeficijenta primjenom *Wilke-Changove* jednadžbe koja je prikazana *izrazom 62*. Upravo *Wilke-Changova* jednadžba danas se najčešće koristi za procjenu vrijednosti koeficijenta difuzije u kapljevinama. Detaljan izračun teorijskog koeficijenta difuzije uporabom navedene jednadžbe prikazan je u *poglavlju 3.3*.

Ovisnost temperature na vrijednost teorijskog koeficijenta difuzije otopine *NaCl*-a određenog *Wilke-Changovim* izrazom prikazana je na slici 18. I u ovom slučaju uočava se izrazito linearna ovisnost koeficijenta difuzije otopine *NaCl*-a o temperaturi sustava.

Ta ovisnost se analitički može opisati na sljedeći način:

$$D_{\text{NaCl,Teor}} = 6 \cdot 10^{-7}T + 1 \cdot 10^{-5} \quad (R^2 = 0.995) \quad (66)$$

Iz dobivenih rezultata vidljivo je i u ovom slučaju da vrijednost koeficijenta difuzije raste s porastom temperature. Međutim, uspoređujući eksperimentalno i analitički dobivene numeričke vrijednosti koeficijenata difuzije određene pri identičnim temperaturama uočavaju se znatnija odstupanja i to posebno u području viših temperatura (*slika 19*). Razlozi tih odstupanja mogu biti eksperimentalne prirode, ali i u odabiru neodgovarajućeg analitičkog izraza.

Uzroci eksperimentalnih pogrešaka mogu biti: temperaturne varijacije sustava tijekom provedbe eksperimenta, nedovoljna izmiješanost otopine u posudi za miješanje, pojava zračnih mjehurića u difuzijskoj ćeliji, neodgovarajuća provedba konduktometrijskih mjerenja te eventualne pogreške pri samoj pripremi otopina.

Temperaturne varijacije otopine demineralizirane vode i *NaCl*-a čija se provodnost određivala predstavljaju mogući razlog odstupanja izmjerenih i teorijskih vrijednosti. Iako je demineralizirana voda bila termostatirana uporabom termostata *Huber CC3*, tijekom rada su uočavane izvjesne temperaturne varijacije u sustavu. Potrebno je naglasiti da se mjerilo temperature nalazilo pri vrhu stupca kapljevine u posudi za miješanje, te da se temperatura mjerila isključivo na toj poziciji. Moguće je da su potencijalne lokalne temperaturne razlike u otopini tijekom procesa difuzije, na određeni način, utjecale na vrijednost $D_{\text{NaCl,Eksp}}$. Promjena pozicije termometra ili uporaba više temperaturnih senzora predstavljaju moguće rješenje ovog problema.

Slično rješenje bi se moglo predložiti i u slučaju konduktometrijskih mjerenja. Naime, provodnost otopine mjerena je s jednom konduktometrijskom ćelijom tj. na samo jednoj poziciji koja se nalazila pri vrhu stupca kapljevine. Lokalne koncentracijske razlike u

otopini u kojoj se provode konduktometrijska mjerenja mogu utjecati na vrijednost $D_{\text{NaCl,Eksp}}$. Stoga bi se za daljnji rad odista moglo sugerirati korištenje više senzora provodnosti.

Nedovoljna izmiješanost otopine demineralizirane vode i NaCl -a koja difundira u posudu, predstavlja također jedan od mogućih razloga odstupanja eksperimentalnih i teorijskih vrijednosti D_{NaCl} . Brzina vrtnje magnetskog miješala u svim eksperimentima iznosila je $100 \text{ okr. min}^{-1}$. Kod buduće provedbe eksperimenta s ovom aparaturom, treba sagledati i utjecaj tog procesnog parametra na eksperimentalnu vrijednost $D_{\text{NaCl,Eksp}}$, budući da stupanj izmiješanosti cijelog sustava utječe na provodnost ispitivane otopine.

Kao jedan od daljnjih mogućih razloga utjecaja na vrijednosti D_{NaCl} potrebno je spomenuti i prisutnost zračnih mjehurića u difuzijskoj ćeliji tijekom provedbe eksperimentalnih mjerenja. Do pojave zračnih mjehurića dolazi pri uvođenju otopine NaCl -a u difuzijsku ćeliju, a njihova postojanost u velikoj mjeri remeti ravnomjerno odvijanje procesa difuzije. S obzirom na to da je njihovo uklanjanje izuzetno teško, potrebno je razmisliti o zamjeni teflonske pločice s kapilarnim otvorima s nekim poroznim materijalom (npr. sinterirano staklo) što bi u znatnoj mjeri pridonijelo smanjenju prisutnosti zračnih mjehurića.

Eksperimentalne pogreške moguće su i kod pripreme samih otopina. Povećanim oprezom može se smanjiti utjecaj ovog čimbenika.

Kao što je već navedeno, u ovom radu je za određivanje teorijske vrijednosti koeficijenta difuzije korištena jednadžba *Wilke-Changa* (izraz 62). Premda se taj izraz veoma često koristi pri procjeni tog koeficijenta u kapljevinama, sagledavanjem literature uočeno je da je on mnogo primjereniji za vrlo razrijeđene otopine i slabe elektrolite. Kako je u ovom radu ispitivan utjecaj temperature na koeficijent difuzije otopine koja je po svojoj prirodi izrazito jaki elektrolit, moglo bi se sugerirati korištenje nekog drugog izraza koji detaljnije uzima u obzir fizikalno-kemijska svojstva analiziranog sustava.

5. ZAKLJUČCI

Na temelju eksperimentalnih istraživanja koja se odnose na utjecaj temperature na koeficijent difuzije otopine *NaCl*-a u demineraliziranoj vodi, može se doći do sljedećih zaključaka:

- Aparatura vlastite izvedbe primijenjena u ovom radu može se uspješno koristiti za određivanje koeficijenta difuzije u kapljevinama.
- Eksperimentalni rezultati ukazuju da porastom temperature numerička vrijednost koeficijent difuzije otopine *NaCl*-a u demineraliziranoj vodi se također povećava. Ta ovisnost je linearna i može se prikazati izrazom:

$$D_{\text{NaCl,Eksp}} = 5 \cdot 10^{-6}T - 4 \cdot 10^{-5}$$

- Za određivanje teorijskih vrijednosti koeficijenta difuzije korištena je *Wilke-Changova* jednadžba. I u ovom slučaju zamjetna je linearna ovisnost teorijski određenog koeficijenta difuzije otopine *NaCl*-a u demineraliziranoj vodi s temperaturom. Taj odnos može biti prikazan na sljedeći način:

$$D_{\text{NaCl,Teor}} = 6 \cdot 10^{-7}T + 1 \cdot 10^{-5}$$

- Usporedbom eksperimentalnih i teorijskih određenih vrijednosti koeficijenta difuzije otopine *NaCl*-a u demineraliziranoj vodi pri istim temperaturama uočavaju se određena odstupanja. Razlozi tih odstupanja mogu biti eksperimentalne prirode, ali i u odabiru neodgovarajućeg analitičkog izraza.
- Kao glavni uzroci eksperimentalnih pogrešaka mogu se navesti temperaturne varijacije sustava tijekom provedbe eksperimenta, neodgovarajuća izmiješanost otopine u posudi, pojava zračnih mjehurića u difuzijskoj ćeliji, način provedbe konduktometrijskih mjerenja te eventualne pogreške pri samoj pripravi otopina.
- Premda se izraz *Wilke-Changa* veoma često koristi pri procjeni koeficijenta difuzije u kapljevinama, sagledavanjem literature uočeno je da je on mnogo primjereniji za vrlo razrijeđene otopine i slabe elektrolite. Kako je u ovom radu

ispitivan utjecaj temperature na koeficijent difuzije otopine koja je po svojoj prirodi izrazito jaki elektrolit, moglo bi se sugerirati korištenje nekog drugog izraza koji detaljnije uzima u obzir fizikalno-kemijska svojstva analiziranog sustava.

LITERATURA:

1. *A. Glasnović*, Prijenos tvari i energije, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2008, str. 1-8; 106-115.
2. *J. Prlić Kardum*, Prijenos tvari, Kem. Ind. 68 (2019) 51-52.
3. *A. H. P. Skelland*, Diffusional Mass Transfer, John Wiley & Sons, New York, 1974, str. 6-291.
4. *R. E. Treybal*, Mass Transfer Operations, McGraw-Hill Book Company, Singapore, 1981, str. 21-93.
5. *W. J. Beek, K. M. K. Muttzall, J. W. Van Heuven*, Transport Phenomena, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York, 1999, str. 237-273.
6. *A. Glasnović, A. Sander*, Prijenos tvari i energije, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016, str. 1-8; 133-157.
7. *F. P. Incropera, D. P. DeWitt*, Fundamentals of Heat and Mass Transfer, 4th Ed., John Wiley & Sons, New York, 1996, str. 784-818.
8. *R. S. Brodkey, H. C. Hershey*, Transport Phenomena - A Unified Approach, McGraw-Hill Book Company, Singapore, 1988, str. 32.-40; 161-186.
9. *N. Kuzmanić, A. Čelan*, Prijenos tvari i energije (skripte za internu uporabu), Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2018, str. 78-86.
10. *C. J. Geankoplis*, Transport Processes and Unit Operations, 3rd Ed., Prentice Hall International Inc., Englewood Cliffs New Jersey, 1993, str. 381-485.
11. *J. R. Welty, C. E. Wicks, R. E. Wilson*, Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York, 1976, str. 515-551.
12. URL: https://www.engineeringtoolbox.com/water-dynamic-kinematic-viscosity-d_596.html (21.8.2020.)
13. URL: <https://handymath.com/cgi-bin/nacltble.cgi?submit=Entry> (1.9.2020.)