

# Utjecaj koncentracije otpoine natrijeva klorida na vrijednost koeficijenta difuzije

---

**Matošin, Ante**

**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:167:159604>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-26**

*Repository / Repozitorij:*

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



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**UTJECAJ KONCENTRACIJE OTOPINE NATRIJEVA KLORIDA**  
**NA VRIJEDNOST KOEFICIJENTA DIFUZIJE**

**ZAVRŠNI RAD**

**ANTE MATOŠIN**

**Matični broj: 1197**

**Split, rujan 2020.**



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE**  
**SMJER: KEMIJSKO INŽENJERSTVO**

**UTJECAJ KONCENTRACIJE OTOPINE NATRIJEVA KLORIDA**  
**NA VRIJEDNOST KOEFICIJENTA DIFUZIJE**

**ZAVRŠNI RAD**

**ANTE MATOŠIN**

**Matični broj: 1197**

**Split, rujan 2020.**

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

**EFFECT OF CONCENTRATION OF SODIUM CHLORIDE  
SOLUTION ON LIQUID DIFFUSION COEFFICIENT**

**BACHELOR THESIS**

**ANTE MATOŠIN**

**Parent number: 1197**

**Split, September 2020.**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet  
Preddiplomski studij Kemijske tehnologije  
Smjer: Kemijsko inženjerstvo

**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Kemijsko inženjerstvo

**Tema rada je prihvaćena** na 28. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu održanoj dana 25.09.2019.

**Mentor:** Prof. dr. sc. Nenad Kuzmanić

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

### UTJECAJ KONCENTRACIJE OTOPINE NATRIJEVA KLORIDA NA VRIJEDNOST KOEFIČIJENTA DIFUZIJE

Ante Matošin, 1197

**Sažetak:** Prijenos tvari je integralni dio brojnih procesa u kemijskom procesnom inženjerstvu. Ovisno o hidrodinamičkim uvjetima u sustavu taj prijenos se može odvijati molekularnim ili vrtložnim mehanizmom. U ovom radu se analizirala brzina prijenosa tvari isključivo molekularnim tj. difuzijskim mehanizmom. Sagledao se utjecaj koncentracije otopine natrijeva klorida, koja difundira kroz demineraliziranu vodu na vrijednost koeficijenta difuzije. Koeficijenti difuzije, čije numeričke vrijednosti daju direktan uvid u brzinu prijenosa difundirajuće tvari, u ovom slučaju određeni su eksperimentalno i primjenom jednadžbe Wilke-Changa. Rezultati eksperimentalnih mjerenja, za razliku od teorijskih, ukazuju da s povećanjem koncentracije otopine *NaCl*-a koeficijent difuzije poprima veću vrijednost. Eksperimentalno i teorijski određene numeričke vrijednosti tog koeficijenta ne pokazuju dobru podudarnost. Mogući razlozi navedenih odstupanja mogu biti eksperimentalne prirode, ali i u korištenju neodgovarajućeg analitičkog izraza u slučaju kada se radi o otopinama koje su po svojoj prirodi jaki elektroliti. Glavni uzroci eksperimentalnih pogrešaka mogu biti: nedovoljna izmiješanost otopine čija je provodnost određivana, temperaturne varijacije tijekom eksperimenta, pojava zračnih mjehurića u difuzijskoj ćeliji, konduktometrijska mjerenja koja su izvedena samo na jednoj lokaciji u posudi za miješanje, te eventualne pogreške pri pripremi otopina. U daljnjem radu bilo bi korisno svesti navedene eksperimentalne pogreške na najmanju moguću mjeru, te kod teorijskog određivanja koeficijenta difuzije primijeniti neki drugi izraz koji detaljnije uzima u obzir prirodu analizirane otopine.

**Ključne riječi:** prijenos tvari, molekularna difuzija u kapljevina, koeficijent difuzije, Wilke-Changova jednadžba

**Rad sadrži:** 53 stranice, 17 slika, 5 tablica, 14 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav povjerenstva za obranu:**

1. Prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović – predsjednik
2. Izv. prof. dr. sc. Sandra Svilović – član
3. Prof. dr. sc. Nenad Kuzmanić – mentor

**Datum obrane:** 25. rujna .2020. godine

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

## BASIC DOCUMENTATION CARD

## BACHELOR THESIS

**University of Split**  
**Faculty of Chemistry and Technology**  
**Undergraduate study of Chemical Technology**  
**Orientation: Chemical Engineering**

**Scientific area:** Technical Sciences

**Scientific field:** Chemical Engineering

**Thesis subject was approved** by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, Session No. 28 on September 25, 2019.

**Mentor:** Nenad Kuzmanić, PhD, Full prof.

**Technical assistance:** Antonija Čelan, PhD

### EFFECT OF CONCENTRATION OF SODIUM CHLORIDE SOLUTION ON LIQUID DIFFUSION COEFFICIENT

Ante Matošin, 1197

**Abstract:** Mass transfer is an integral part of numerous processes in chemical engineering. Depending on the hydrodynamic conditions within the system, that transfer can occur through molecular diffusion or convection mechanism. In this thesis, mass transfer rate was analysed, focusing exclusively on molecular diffusion mechanism. The effect of concentration of sodium chloride solution on the diffusion coefficient was examined. Diffusion coefficients, whose numerical values give a direct insight in the mass transfer rate, in this work were determined experimentally and using Wilke-Chang's equation. The results of the experimental measurements, as opposed to the theoretical values obtained, indicate that, with increasing *NaCl* solution concentration, the value of the diffusion coefficient increases as well. Experimentally and theoretically determined numerical values of the diffusion coefficient do not display an adequate congruence. The possible reasons for said deviation can be of experimental nature, but also caused by the utilization of an unsuitable equation, in the case of solutions which are strong electrolytes. The main causes of experimental errors could be: inadequate mixing of the solution whose electrical conductivity is being measured, variation in temperature during the experiment, the occurrence of air bubbles within the diffusion cell, conductometric measurements which were taken in only one position in the mixing vessel and eventual mistakes during the preparation of the solutions. In future work, it would be useful to minimize the effect of the said experimental mistakes, and to utilize a more suitable equation for the calculation of the theoretical diffusion coefficient, which takes into consideration the nature of the analysed solution in a more strict manner.

**Keywords:** mass transfer, molecular diffusion in liquids, diffusion coefficient, Wilke-Chang equation

**Thesis contains:** 53 pages, 17 figures, 5 tables, 14 references

**Original in:** Croatian

**Defence Committee:**

- |  |              |
|--|--------------|
| 1. Ladislav Vrsalović, PhD, Full prof.   | chair person |
| 2. Sandra Svilović, PhD, Associate prof. | member       |
| 3. Nenad Kuzmanić, PhD, Full prof.       | supervisor   |

**Defence date:** September 25th, 2020

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

*Rad je izrađen u laboratoriju Zavoda za kemijsko inženjerstvo Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod vodstvom prof. dr. sc. Nenada Kuzmanića i uz pomoć dr. sc. Antonije Čelan, poslijedoktorandice, u razdoblju od 01. veljače do 01. lipnja 2020. godine.*



*Najiskrenije se zahvaljujem svom mentoru prof. dr. sc. Nenadu Kuzmaniću na velikoj pomoći i vremenu koje mi je posvetio tijekom izrade ovog rada.*

*Također zahvaljujem dr. sc. Antoniji Čelan na savjetima i pruženoj pomoći tijekom izrade eksperimentalnog dijela te pisanja završnog rada.*

*Mojoj majci*

## ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Razrada konduktometrijske metode potrebne pri eksperimentalnom određivanju koeficijenta difuzije.
2. Eksperimentalno sagledati utjecaj koncentracije otopine natrijeva klorida na vrijednost koeficijenta difuzije.
3. Primjenom jednadžbe Wilke-Changa, analitički odrediti koeficijent difuzije za ispitivane vodene otopine *NaCl*-a.
4. Izvršiti usporedbu numeričkih vrijednosti koeficijenta difuzije dobivenih eksperimentalno i analitičkim proračunom.

# SAŽETAK

## UTJECAJ KONCENTRACIJE OTOPINE NATRIJEVA KLORIDA NA VRIJEDNOST KOEFICIJENTA DIFUZIJE

Prijenos tvari je integralni dio brojnih procesa u kemijskom procesnom inženjerstvu. Ovisno o hidrodinamičkim uvjetima u sustavu taj prijenos se može odvijati molekularnim ili vrtložnim mehanizmom. U ovom radu se analizirala brzina prijenosa tvari isključivo molekularnim tj. difuzijskim mehanizmom. Sagledao se utjecaj koncentracije otopine natrijeva klorida, koja difundira kroz demineraliziranu vodu na vrijednost koeficijenta difuzije. Koeficijenti difuzije, čije numeričke vrijednosti daju direktan uvid u brzinu prijenosa difundirajuće tvari, u ovom slučaju određeni su eksperimentalno i primjenom jednadžbe Wilke-Changa. Rezultati eksperimentalnih mjerenja, za razliku od teorijskih, ukazuju da s povećanjem koncentracije otopine  $NaCl$ -a koeficijent difuzije poprima veću vrijednost. Eksperimentalno i teorijski određene numeričke vrijednosti tog koeficijenta ne pokazuju dobru podudarnost. Mogući razlozi navedenih odstupanja mogu biti eksperimentalne prirode, ali i u korištenju neodgovarajućeg analitičkog izraza u slučaju kada se radi o otopinama koje su po svojoj prirodi jaki elektroliti. Glavni uzroci eksperimentalnih pogrešaka mogu biti: nedovoljna izmiješanost otopine čija je provodnost određivana, temperaturne varijacije tijekom eksperimenta, pojava zračnih mjehurića u difuzijskoj ćeliji, konduktometrijska mjerenja koja su izvedena samo na jednoj lokaciji u posudi za miješanje, te eventualne pogreške pri pripravi otopina. U daljnjem radu bilo bi korisno svesti navedene eksperimentalne pogreške na najmanju moguću mjeru, te kod teorijskog određivanja koeficijenta difuzije primijeniti neki drugi izraz koji detaljnije uzima u obzir prirodu analizirane otopine.

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

## SUMMARY

### EFFECT OF CONCENTRATION OF SODIUM CHLORIDE SOLUTION ON LIQUID DIFFUSION COEFFICIENT

Mass transfer is an integral part of numerous processes in chemical engineering. Depending on the hydrodynamic conditions within the system, that transfer can occur through molecular diffusion or convection mechanism. In this thesis, mass transfer rate was analysed, focusing exclusively on molecular diffusion mechanism. The effect of concentration of sodium chloride solution on the diffusion coefficient was examined. Diffusion coefficients, whose numerical values give a direct insight in the mass transfer rate, in this work were determined experimentally and using Wilke-Chang's equation. The results of the experimental measurements, as opposed to the theoretical values obtained, indicate that, with increasing *NaCl* solution concentration, the value of the diffusion coefficient increases as well. Experimentally and theoretically determined numerical values of the diffusion coefficient do not display an adequate congruence. The possible reasons for said deviation can be of experimental nature, but also caused by the utilization of an unsuitable equation, in the case of solutions which are strong electrolytes. The main causes of experimental errors could be: inadequate mixing of the solution whose electrical conductivity is being measured, variation in temperature during the experiment, the occurrence of air bubbles within the diffusion cell, conductometric measurements which were taken in only one position in the mixing vessel and eventual mistakes during the preparation of the solutions. In future work, it would be useful to minimize the effect of the said experimental mistakes, and to utilize a more suitable equation for the calculation of the theoretical diffusion coefficient, which takes into consideration the nature of the analysed solution in a more strict manner.

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

# SADRŽAJ

UVOD .....	1
1. OPĆI DIO .....	3
1.1. Prijenos tvari .....	4
1.2. Prijenos tvari molekularnom difuzijom .....	6
1.2.1. Koeficijent difuzije ili difuzivnosti .....	7
1.3. Prijenos tvari difuzijom u stacionarnim uvjetima .....	10
1.4. Prijenos tvari vrtložnom difuzijom - konvekcijom .....	16
2. EKSPERIMENTALNI DIO .....	21
2.1. Metodologija .....	22
2.1.1. Opis aparature .....	22
2.1.2. Provedba eksperimenta .....	26
3. REZULTATI RADA .....	30
3.1. Umjeravanje konduktometra .....	31
3.2. Utjecaj koncentracije otopine <i>NaCl</i> -a na vrijednost koeficijenta difuzije .....	33
3.3. Određivanje koeficijenta difuzije primjenom analitičkog izraza Wilke-Changa .....	39
3.4. Usporedba vrijednosti koeficijenta difuzije određenih eksperimentalno i pomoću analitičkog izraza Wilke-Changa .....	44
4. RASPRAVA .....	45
5. ZAKLJUČAK .....	51
LITERATURA .....	53

UVOD

Postupci u kojima dolazi do fizičkih promjena tvari i energije klasificiraju se kao jedinične ili tehnološke operacije. One su sastavni dio svakog industrijskog procesa, te se njihovim slijedom ulazna sirovina modificira i prerađuje u poluproizvod ili završni proizvod. Sve jedinične operacije zasnivaju se na zakonitostima prijenosa količine gibanja, tvari i energije i stoga se one dijele na mehaničke, toplinske i difuzijske.

Ako neki sustav sadrži dvije ili više komponenata čije se koncentracije razlikuju u pojedinim točkama reaktorskog prostora, tada postoji prirodna tendencija prijenosa tvari. Koncentracijske razlike unutar sustava se s vremenom smanjuju i dolazi do uspostave ravnotežnog stanja.

U procesnom inženjerstvu prijenos tvari, kao integralni dio cjelokupnog procesa, pod znatnim je utjecajem i kontrolom čovjeka. Zato se proučavanju mehanizama prijenosa i zakonitostima koje prijenosom upravljaju posvećuje izuzetna pažnja. Na temelju tih proučavanja omogućuje se razvoj, projektiranje, dimenzioniranje, vođenje procesa, te izbor uređaja i procesne opreme u kojoj će se proces voditi na optimalan način.

Ovisno o hidrodinamičkim uvjetima u sustavu, prijenos tvari se može odvijati molekularnim ili konvektivnim mehanizmom. Molekularni mehanizam naziva se molekularna difuzija, ili samo difuzija. On predstavlja prijenos tvari na molekularnoj razini kroz čvrstu tvar ili fluid koji se nalazi u stanju mirovanja ili laminarnog strujanja. Glavna karakteristika takvih sustava jest da se slojevi fluida ne miješaju, te se samim time prijenos odvija jako sporo do uspostavljanja koncentracijske ravnoteže.

Treba naznačiti da se difuzija može odvijati u sva tri agregatna stanja. Kako postoji strukturalna razlika između agregatnih stanja, to je i brzina prijenosa tvari difuzijom izrazito različita u pojedinim stanjima. U većini praktičnih slučajeva prijenos tvari odvija se u fluidima koji struje turbulentno, pri čemu dolazi do intenzivnog miješanja slojeva fluida. Pri takvim hidrodinamičkim uvjetima uz molekularnu difuziju odvija se i vrtložna difuzija (konvekcija).

U ovom radu analizirat će se brzina prijenosa tvari isključivo difuzijskim mehanizmom. Sagledat će se utjecaj koncentracije otopine natrijeva klorida, koja difundira kroz demineraliziranu vodu, na vrijednost koeficijenta difuzije. Numerička vrijednost tog parametra daje direktno uvid u brzinu prijenosa difundirajuće tvari, u ovom slučaju natrijeva klorida, kada je u ispitivanom sustavu zastupljen molekularni mehanizam prijenosa.



## 1. OPĆI DIO

## 1.1. Prijenos tvari

Do prijenosa tvari dolazi kada neki sustav sadrži dvije ili više komponenata čije se koncentracije razlikuju u pojedinim točkama sustava. U tom slučaju postoji prirodna tendencija sustava za smanjenjem koncentracijskih razlika unutar njega. Svaka komponenta difundira iz područja više u područje niže koncentracije i to do uspostave ravnotežnog stanja<sup>1,2</sup>.

Prijenos tvari se može odvijati u jednofaznim ili višefaznim sustavima. U jednofaznom se prijenos odvija do izjednačenja koncentracija po cijelom volumenu, dok kod višefaznih sustava se on odvija do uspostave ravnotežnih koncentracija u fazama. Potrebno je naglasiti da za razliku od prijenosa količine gibanja i prijenosa topline, do prijenosa tvari može doći isključivo u višekomponentnim sustavima.

Bez obzira o kojoj se vrsti, tj. mehanizmu prijenosa radi, prijenos tvari može se odvijati pri stacionarnim ili nestacionarnim uvjetima. Pri stacionarnim uvjetima koncentracijski gradijent je konstantan:

$$\frac{(dc/dy)}{dt} = 0 \quad (1)$$

dok pri nestacionarnim uvjetima vrijedi:

$$\frac{(dc/dy)}{dt} \neq 0 \quad (2)$$

Kao i kod drugih procesa prijenosa i ovdje vrijedi opći zakon očuvanja:

$$V \cdot \frac{dX_V}{dt} = \dot{V}_{ul} \cdot X_{V,ul} - \dot{V}_{iz} \cdot X_{V,iz} \pm V_r \quad (3)$$

s tim da  $X_V$  predstavlja količinu prenesene tvari izražene po jedinici volumena, tj. masenu ili množinsku koncentraciju.

U procesnom inženjerstvu, brzina prijenosa tvari se najčešće izražava kao količina neke tvari koja se prenese kroz presjek otopine, odnosno kroz jedinicu površine u jedinici vremena, a naziva se maseni fluks ili gustoća toka.

Izraz za gustoću masenog toka može biti izražen masom ili množinom tvari koja u sustavu difundira:

$$\dot{m}_A = \frac{m_A}{A \cdot t} \quad [kg_A m^{-2} s^{-1}] \quad (4)$$

$$N_A = \frac{n_A}{A \cdot t} \quad [mol_A m^{-2} s^{-1}] \quad (5)$$

Ovisno o hidrodinamičkim uvjetima koji vladaju u sustavu, prijenos tvari se može odvijati molekularnim ili vrtložnim mehanizmom. Molekularni prijenos se u ovom slučaju označava kao molekularna difuzija ili samo difuzija, dok se vrtložni mehanizam, zbog analogije s prijenosom energije, naziva i konvekcijom, ili vrtložnom difuzijom.

## 1.2. Prijenos tvari molekularnom difuzijom

Molekularna difuzija (difuzija) predstavlja prijenos tvari na molekularnoj razini kroz fluid koji se nalazi u stanju mirovanja ili laminarnog strujanja. Ona se također može odvijati i u čvrstim sustavima. Glavna karakteristika takvih sustava jest da sustav miruje ili se slojevi fluida ne miješaju, te se samim time prijenos odvija jako sporo do uspostavljanja koncentracijske ravnoteže<sup>3</sup>.

Njemački liječnik i fiziolog Adolf Fick je 1855. godine definirao zakon kojim opisuje molekularnu difuziju. On uočava da je brzina difuzije neke komponente  $A$  u mirujućem sustavu proporcionalna lokalnom koncentracijskom gradijentu<sup>4</sup>:

$$\dot{m}_A = -D_{AB} \frac{d\gamma_A}{dy} \quad (6)$$

$$N_A = -D_{AB} \frac{dc_A}{dy} \quad (7)$$

gdje su:

$\dot{m}_A$	- maseni fluks [kg m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]
$N_A$	- množinski fluks [mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]
$\gamma_A$	- masena koncentracija komponente $A$ [kg m <sup>-3</sup> ]
$c_A$	- množinska koncentracija komponente $A$ [mol m <sup>-3</sup> ]
$y$	- put difuzije [m]
$D_{AB}$	- koeficijent difuzivnosti ili difuzije komponente $A$ koja difundira kroz komponentu $B$ [m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]

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

Ovaj zakon naziva se I. Fickovim zakonom, te se primjenjuje pri stacionarnim uvjetima prijenosa tvari. Potrebno je naglasiti da se u navedenom izrazu sagledava difuzija u samo jednom smjeru ( $y$ ), uz pretpostavku da je njena brzina identična u svim smjerovima. Za opis prijenosa tvari difuzijom u trodimenzionalnom koncentracijskom polju, te pri nestacionarnim uvjetima koristi se diferencijalna jednačba difuzije poznata kao II. Fickov zakon.

$$\left(\frac{\partial C_A}{\partial t}\right)_{dif} = -D_{AB} \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2}\right) = -D_A \cdot \nabla^2 \cdot C_A \quad (8)$$

Fizikalno značenje koeficijenta prijenosa, tj. koeficijenta difuzije nazočnog u *jednadžbama (6-8)*, može se uočiti ako se I. Fickov zakon napiše na sljedeći način:

$$D_{AB} = -\frac{N_A}{\frac{dc_A}{dy}} [m^2s^{-1}] \quad (9)$$

Kao što se uočava, mjerna jedinica ( $m^2s^{-1}$ ) je identična onoj koju imaju odgovarajuće veličine vezane uz prijenos količine gibanja i prijenos topline. Općenito se smatra da koeficijent difuzije ovisi o temperaturi, tlaku i sastavu komponenata u sustavu.

### 1.2.1. Koeficijent difuzije ili difuzivnosti

Koeficijent difuzije  $D_{AB}$  predstavlja konstantu proporcionalnosti koja direktno ukazuje kakvom brzinom određena komponenta difundira kroz neku drugu komponentu pri danim uvjetima. Kao što je već ranije navedeno, on ovisi o temperaturi, tlaku i koncentraciji, te može drastično varirati ovisno o tome odnosi li se na plinove, kapljevine ili čvrste tvari.

U plinovima je prijenos tvari kao i udaljenost koju tvar prijeđe znatno veća nego u drugim sustavima. Postoji velik broj empirijskih jednadžbi za određivanje difuzijskog koeficijenta kod plinova, a prvi teorijski izraz postavili su Maxwell i Gilliland<sup>1</sup>:

$$D_{AB} = \frac{0.0043 \cdot T^{3/2}}{P_u (V_A^{1/3} + V_B^{1/3})^2} \left(\frac{1}{M_A} - \frac{1}{M_B}\right)^{1/2} \quad (10)$$

gdje su:

$T$	- apsolutna temperatura [K]
$P_u$	- ukupni tlak [Pa]
$V_A$ i $V_B$	- množinski volumeni komponente A i B
$M_A$ i $M_B$	- molekulske mase komponenata

Zbog velike praktične primjene, koeficijent difuzije vode u zraku je opisan brojnim analitičkim izrazima koji su rezultat obimnih eksperimentalnih istraživanja. Primjer jednog od njih je i onaj kojeg daju Marrero i Mason za temperaturni interval  $280 < T < 450$  K:

$$D_{H_2O-zrak} = 1.87 \cdot 10^{-10} \frac{T^{2.072}}{p} \quad (11)$$

Difuzijski koeficijent za kapljevine je  $10^4$  puta manji od koeficijenta kod plinova, te se za njegovo određivanje najčešće primjenjuje izraz koji su predložili Wilke i Chang:

$$D_{AB,Teor} = \frac{7.4 \cdot 10^{-8} \cdot (\Phi M_B)^{\frac{1}{2}} \cdot T}{\mu \cdot V_A^{0.6}} \quad (12)$$

gdje je:

- $\Phi$  - empirijski parametar
- $M_B$  - množinska masa otapala [g/mol]
- $T$  - temperatura [K]
- $\mu$  - dinamička viskoznost otapala [cP, mPa s]
- $V_A$  - množinski volumen otopljene tvari [cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>]

Osim Wilke-Changove jednadžbe, za kapljevine sustave poznata je i Stokes-Einsteinova jednadžba difuzijskog koeficijenta<sup>2</sup>:

$$D_{AB} = \frac{\kappa \cdot T}{6\pi \cdot r \cdot \mu_B} \quad (13)$$

gdje je:

- $\kappa$  - Boltzmanova konstanta [m<sup>2</sup> kg s<sup>-2</sup> K<sup>-1</sup>]
- $T$  - apsolutna temperatura [K]
- $r$  - polumjer čestica otopljene tvari [m]
- $\mu_B$  - viskoznost otapala [Pa s]

Difuzija kod krutina se opisuje Fickovim zakonom, pri čemu su same vrijednosti koeficijenta izrazito niske. Prijenos tvari u tom slučaju, primjerice kod metala i kristala, se odvija iznimno sporo i to kroz nepravilnosti i pukotine u materijalu, te se u svrhu određivanja koeficijenta difuzije uzimaju eksperimentalni podatci.

### 1.3. Prijenos tvari difuzijom u stacionarnim uvjetima

Sagledavajući dvokomponentni stacionarni sustav u kojem tvar  $A$  i  $B$  difundiraju brzinom  $v$  uzduž osi  $y$  (pri čemu ne dolazi do kemijske reakcije) maseni fluks se može izraziti kao produkt brzine i koncentracije<sup>5</sup>:

$$N = v \cdot c \quad (14)$$

S obzirom na to da smjesu sačinjavaju dvije komponente  $A$  i  $B$ , izraz (14) može se napisati u sljedećoj formi:

$$N_A + N_B = v \cdot c \quad (15)$$

Za komponentu  $A$  vrijedi:

$$(N_A + N_B) \frac{c_A}{c} = v \cdot c_A \quad (16)$$

Difuzivnost komponente  $A$  (ili  $B$ ) definira se kao relativna brzina u odnosu na brzinu gibanja smjese:

$$N_A = c_A \cdot (v_A - v) \quad (17)$$

Prema Fickovom zakonu difuzija komponente  $A$  u smjesi može se napisati:

$$N_A = c_A \cdot (v_A - v) = -D_{AB} \cdot \frac{dc_A}{dy} \quad (18)$$

odnosno za komponentu  $B$ :

$$N_B = c_B \cdot (v_B - v) = -D_{BA} \cdot \frac{dc_B}{dy} \quad (19)$$



Iz *jednadžbe (19)* nadalje slijedi:

$$\begin{aligned}v_A \cdot c_A - v \cdot c_A &= -D_{AB} \cdot \frac{dc_A}{dy} \\v_A \cdot c_A - (N_A + N_B) \cdot \frac{c_A}{c} &= -D_{AB} \cdot \frac{dc_A}{dy} \\v_A \cdot c_A &= -D_{AB} \cdot \frac{dc_A}{dy} + (N_A + N_B) \cdot \frac{c_A}{c}\end{aligned}$$

te konačno:

$$N_A = -D_{AB} \cdot \frac{dc_A}{dy} + (N_A + N_B) \cdot \frac{c_A}{c} \quad (20)$$

gdje su:  $-D_{AB} \cdot \frac{dc_A}{dy}$  – fluks tvari uzrokovan difuzijom, a

$(N_A + N_B) \cdot \frac{c_A}{c}$  – fluks tvari uzrokovan gibanjem mase fluida

*Izraz (20)* se može riješiti ukoliko je poznat odnos između množinskih flukseva komponenata *A* i *B*. Pri stacionarnim uvjetima razlikujemo dva granična slučaja difuzijskog prijenosa tvari, a to su jednokomponentna difuzija komponente *A* kroz nepokretnu komponentu *B*, te ekvimolarna protustrujna difuzija.

- **Ekvimolarna protustrujna difuzija**

U slučaju ekvimolarne protustrujne difuzije, gustoća toka komponente *A* jednaka je gustoći toka komponente *B*, ali je suprotnog smjera. Tako za svaku jedinicu mase komponente *A* koja difundira kroz graničnu površinu prolazi difuzijom kroz tu istu površinu jedinica mase komponente *B* u suprotnom smjeru, što znači da je ukupni maseni fluks jednak nuli<sup>6</sup>:

$$N_A + N_B = 0 \quad (21)$$

$$N_A = -N_B$$

Radi pojednostavljenja, promatra se idealiziran slučaj difuzije uz adijabatske uvjete i uz pretpostavku da su množinske topline isparavanja iste, te se dolazi do izraza:

$$c_A = c_B = c \quad (22)$$

$$D_{AB} = D_{BA} = D \quad (23)$$

Jednadžbe koje opisuju ekvimolarnu protustrujnu difuziju za komponentu A i komponentu B su:

$$N_{AB} = -D_{AB} \frac{dc_A}{dy} \quad (24)$$

$$N_{BA} = -D_{BA} \frac{dc_B}{dy} \quad (25)$$

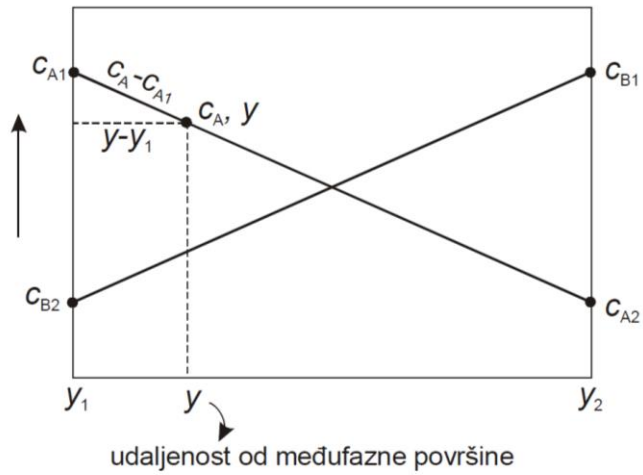
Integriranjem ovih jednadžbi uz definirane granične uvjete dobije se analitičko rješenje:

$$N_A \cdot \int_{y_1}^{y_2} dy = -D_{AB} \cdot \int_{c_{A1}}^{c_{A2}} dc_A \quad (26)$$

$$N_A = -D_{AB} \frac{c_{A2} - c_{A1}}{y_2 - y_1} = -D_{AB} \frac{\Delta c_A}{\Delta y} \quad (27a)$$

$$N_B = -D_{BA} \frac{c_{B2} - c_{B1}}{y_2 - y_1} = -D_{BA} \frac{\Delta c_B}{\Delta y} \quad (27b)$$

S obzirom na to da komponente A i B difundiraju s istim brzinama, ali u suprotnim smjerovima, raspodjela u sustavu je linearna (*slika 1*).



**Slika 1.** Raspodjela koncentracija komponenata A i B pri ekvimolarnoj protustrujnoj difuziji.

Kod prijenosa tvari kod plinova, pokretačka sila se izražava preko parcijalnih tlakova umjesto koncentracija:

$$c = p/RT$$

pa se tako dobije Fickov zakon za idealne plinove kod ekvimolarne protustrujne difuzije:

$$N_A = -\frac{D_{AB}}{RT} \frac{dp_A}{dy} \quad (28)$$

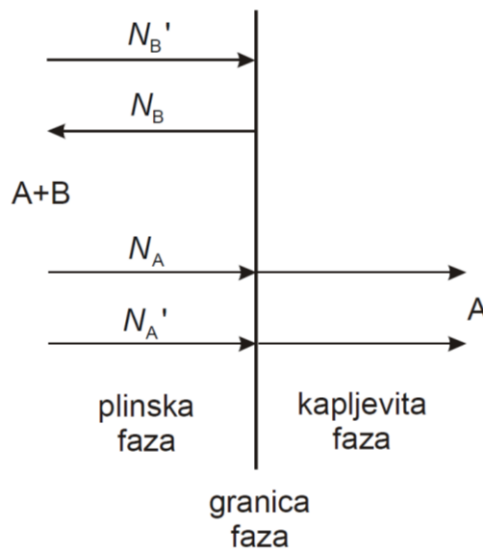
odnosno:

$$N_A = \frac{D_{AB}}{RT\Delta y} (p_{A1} - p_{A2}) \quad (29)$$

- **Jednokomponentna difuzija**

Jednokomponentna difuzija obično se javlja kod sustava u kojem su nazočne dvije faze koje se međusobno ne miješaju. U jednoj od faza postoje dvije komponente  $A$  i  $B$  koje se gibaju brzinom  $v$  uz granicu faza. Kroz granicu faza prolazi samo komponenta  $A$ , dok komponenta  $B$  ne prolazi tu granicu već samo recirkulira unutar svoje ishodne faze.

Primjer jednog takvog slučaja bila bi ekstrakcija komponente  $A$  iz smjese koja, pored te komponente, sadrži i komponentu  $B$ , ali koja je inertna ( $N_B = 0$ ) i ne difundira u selektivno otapalo<sup>2</sup>.



**Slika 2.** Gibanje komponenata  $A$  i  $B$  uz granicu faza ( $N_A, N_B$  – difuzijski fluks;  $N_A', N_B'$  – fluks uslijed gibanja).

Za izražavanje ukupnog fluksa komponente  $A$  pri jednokomponentnoj difuziji koristi se Stephanov zakon difuzije koji glasi:

$$N_{A,uk} = N_A + N_A' = \frac{D_{AB}}{\Delta y} \frac{\bar{c}}{\bar{c}_B} (c_{A1} - c_{A2}) \quad (30)$$

gdje je:

$\bar{c}$  – ukupna srednja množinska koncentracija:

$$\bar{c} = \frac{c_1 + c_2}{2} \quad c_1 = c_{A1} + c_{B1} \quad c_2 = c_{A1} + c_{B1} \quad (31)$$

$\bar{c}_B$  – logaritamska vrijednost koncentracije inertne komponente:

$$\bar{c}_B = c_{B,LM} = \frac{c_{B2} - c_{B1}}{\ln \frac{c_{B2}}{c_{B1}}} \quad (32)$$

Za plinove Stephanova jednadžba poprima sljedeći oblik:

$$N_{A,uk} = \frac{D_{AB}}{RT_{GF}\Delta y} \frac{P}{p_{B,LM}} (p_{A1} - p_{A2}) \quad (33)$$

gdje je :

- $P$  - ukupni tlak smjese, [Pa]
- $T_{GF}$  - temperatura na granici faza [K]
- $p_{B,LM}$  - logaritamska srednja vrijednost parcijalnih tlakova inertne komponente na ulazu i izlazu:

$$p_{B,LM} = \frac{p_{B,ulaz} - p_{B,izlaz}}{\ln \frac{p_{B,ulaz}}{p_{B,izlaz}}} \quad [Pa] \quad (34)$$

## 1.4. Prijenos tvari vrtložnom difuzijom - konvekcijom

Ako u sustavu vladaju turbulentni uvjeti, mehanizam prijenosa tvari je potpuno drugačiji. Čestice fluida u tom slučaju se ne gibaju ujednačeno i u paralelnim slojevima, kao kod laminarnog strujanja, već dolazi do izrazitog vrtloženja slojeva fluida. Sasvim jasno da se to odražava na brzinu prijenosa tvari. Ona postaje znatno veća, a takav mehanizam prijenosa tvari definira se kao vrtložna difuzija ili konvekcija.

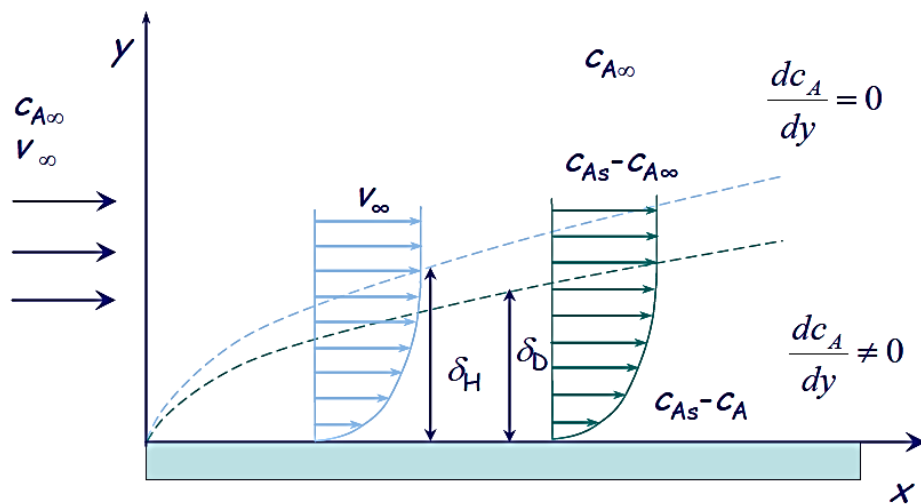
Ovisno o načinu na koji se postižu navedeni hidrodinamički uvjeti, konvekcija se dijeli na prisilnu i prirodnu konvekciju. Kod prijenosa tvari prisilnom konvekcijom gibanje fluida je prouzrokovano narinutom silom, dok je kod prirodne konvekcije gibanje uzrokovano razlikom gustoća otopine koje su nastale razlikom lokalnih koncentracija.

Kinetička jednadžba za konvektivni prijenos tvari analogna je Newtonovom zakonu za prijenos topline konvekcijom<sup>8,9</sup>:

$$N_A = k_L \cdot \Delta c_A \quad (35)$$

gdje je:  $k_L$  - koeficijent prijenosa tvari, koji se zbog analogije s prijenosom energije naziva i koeficijent prijelaza tvari  
 $\Delta c_A$  - razlika koncentracija, odnosno pokretačka sila

Analizirajući konvektivni mehanizam prijenosa tvari, utvrđeno je da bez obzira koliko je turbulentno strujanje intenzivno, u sustavu je nazočan i molekularni mehanizam prijenosa kao posljedica postojanja hidrodinamičkog graničnog sloja. Taj sloj nastaje kao posljedica viskoznosti fluida pri strujanju fluida uz čvrstu površinu. Lewis i Whitman nadopunjuju Prandtlovu teoriju i uvode pojam difuzijskog graničnog sloja koji predstavlja glavni otpor prijenosu tvari<sup>3</sup>.



**Slika 3.** Hidrodinamički i difuzijski granični sloj.

Uz samu površinu uz koju struji fluid razvija se tanki sloj unutar kojeg je strujanje laminarno, što znači da će uvijek biti prisutan i molekularni mehanizam prijenosa tvari koji utječe na konvekciju. Difuzijski granični sloj predstavlja udaljenost  $\Delta y$  pri kojoj se uspostavlja koncentracijski gradijent, dok je u ostatku fluida koncentracija konstantna, te se označava sa  $C_{A\infty}$ .

Koeficijent prijelaza tvari  $k_L$ , naveden u *jednadžbi (35)*, predstavlja odnos koeficijenta difuzije i debljine difuzijskog graničnog sloja<sup>10</sup>:

$$k_L = \frac{D_{AB}}{\delta_D} \quad [m \ s^{-1}] \quad (36)$$

pa se izraz za množinski fluks onda može pisati i u sljedećoj formi:

$$N_A = k_L \cdot \Delta C_A = \frac{D_{AB}}{\delta_D} \cdot \Delta C_A \quad (37)$$

Dimenzija koeficijenta prijelaza tvari proizlazi iz danog odnosa:

$$\frac{\text{prenjeta količina tvari}}{(\text{površina}) \cdot (\text{vrijeme}) \cdot (\text{razlika koncentracija})}$$

Koeficijent prijelaza tvari  $k_L$  ukazuje na brzinu prijenosa određene komponente sa granice faza u masu druge faze. On je obrnuto proporcionalan debljini difuzijskog sloja, pa se tako promjenom hidrodinamičkih uvjeta sustava može utjecati na brzinu prijenosa (povećanjem brzine strujanja fluida se smanjuje  $\delta_H$ , a i time  $\delta_D$ ).

Ovaj koeficijent je potrebno definirati ovisno o uvjetima u kojima se prijenos tvari odvija. Tako kod ekvimolarnog protustrujnog prijenosa vrijedi<sup>11</sup>:

- za kapljevine:  $k_L = \frac{D_{AB}}{\delta_D} \rightarrow N_A = k_L \cdot \Delta c_A$

- za plinove:  $k_G = \frac{D_{AB}}{RT\delta_D} \rightarrow N_A = k_G \cdot \Delta p_A$

dok kod prijenosa tvari komponente  $A$  kroz inertnu komponentu  $B$  vrijedi:

- za kapljevine:  $k'_L = k_L \cdot \frac{\bar{c}}{c_{B,LM}} = \frac{D_{AB}}{\delta_D} \cdot \frac{\bar{c}}{c_{B,LM}} \rightarrow N_A = k'_L \cdot \Delta c_A$

- za plinove:  $k'_G = k_G \cdot \frac{P}{p_{B,LM}} = \frac{D_{AB}}{RT\delta_D} \cdot \frac{P}{p_{B,LM}} \rightarrow N_A = k'_G \cdot \Delta p_A$

Za procjenu koeficijenta prijelaza tvari  $k_L$  koristi se dimenzijska analiza u kombinaciji sa eksperimentalnim podacima. Kod prisilne konvekcije koeficijent prijelaza je funkcija sljedećih veličina:

$$k_{L/G} = f(\dot{m}, d, \mu, \rho, D) \quad (38)$$

gdje su:

- $\dot{m}$  - maseni protok faze u kojoj se odvija prijenos tvari
- $d$  - linearna komponenta karakteristična za sustav
- $\mu$  - viskoznost faze u kojoj se odvija prijenos
- $\rho$  - gustoća faze u kojoj se odvija prijenos
- $D$  - koeficijent difuzije tvari koja difundira



Iz odnosa ovih veličina dimenzijskom analizom dobiju se bezdimenzijske značajke, odnosno korelacijske jednadžbe relevantne za prijenos tvari konvekcijskim mehanizmom:

- za prisilnu konvekciju:

$$Sh = K Re^a Sc^b \quad (39)$$

- za prirodnu konvekciju:

$$Sh = K Gr^c Sc^d \quad (40)$$

U navedenim jednadžbama, eksponenti i koeficijenti za različite sustave poprimaju i različite vrijednosti. U korelacijskim *izrazima* (39) i (40) nazočne su sljedeće bezdimenzijske značajke:

- **Sherwoodova značajka** (predstavlja odnos ukupno prenesene količine tvari, te količine tvari prenesene difuzijom):

$$Sh = \frac{k_L \cdot L}{D_{AB}} \quad (41)$$

- **Reynoldsova značajka** (predstavlja odnos sile inercije i sile trenja):

$$Re = \frac{v \cdot L \cdot \rho}{\mu} \quad (42)$$

- **Schmidtova značajka** (predstavlja odnos difuzivnosti količine gibanja i difuzivnosti tvari):

$$Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D_{AB}} \quad (43)$$

- **Grashoffova značajka** (predstavlja odnos sile uzgona uzrokovane lokalnom gustoćom, te molekularnog trenja):

$$Gr = \frac{\beta \cdot g \cdot L^3 \cdot \Delta c}{\nu^2} \quad (44)$$

U navedenim značajkama,  $L$  predstavlja karakterističnu linearnu dimenziju sustava,  $\nu$  kinematičku viskoznost,  $\rho$  gustoću fluida,  $\mu$  dinamičku viskoznost fluida,  $g$  ubrzanje sile teže, dok je  $\beta$  koeficijent ekspanzije.

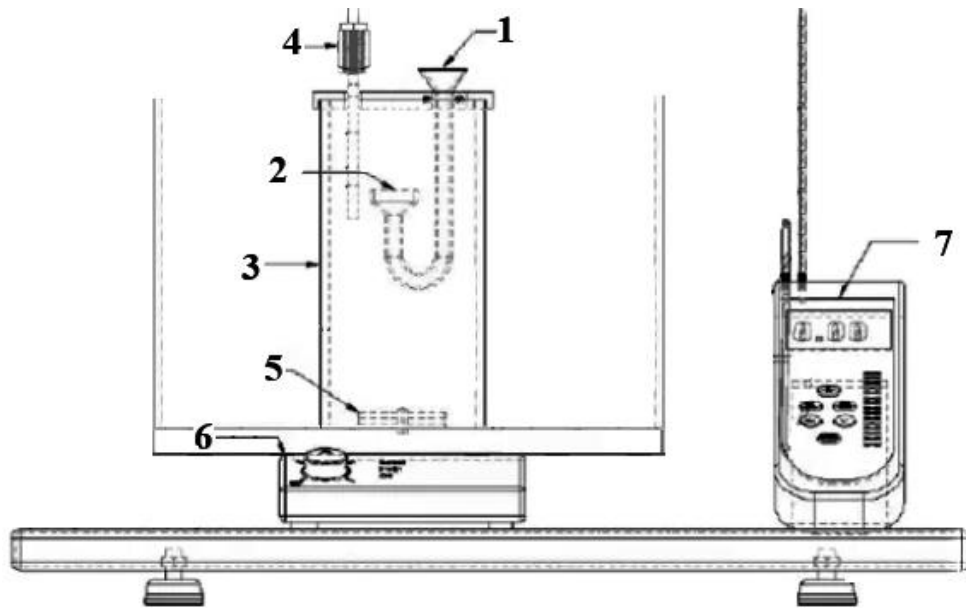
Sherwoodova i Schmidtova značajka, zbog analogije sa odgovarajućim veličinama kod prijenosa topline, se često u literaturi nazivaju Nusselt maseni, odnosno Prandtl maseni.

## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

## 2.1. Metodologija

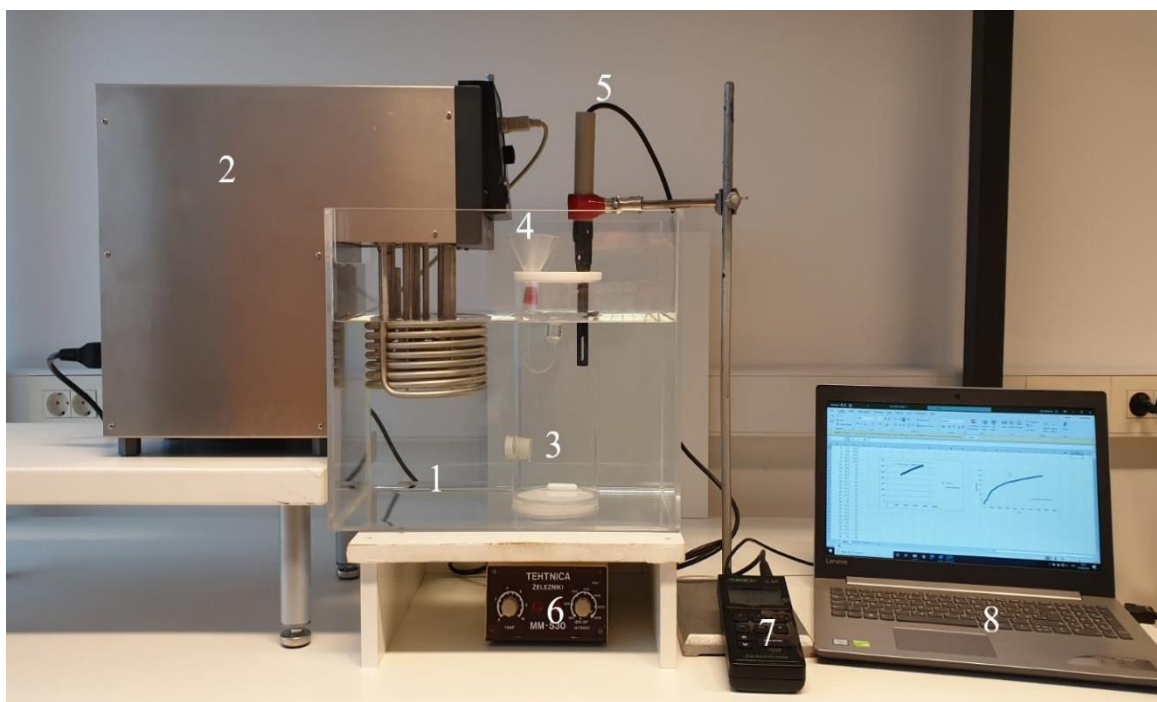
### 2.1.1. Opis aparature

Aparatura za provedbu eksperimentalnog određivanja koeficijenta difuzije u kapljevinama prikazana je na *slikama 4 i 5*.



**Slika 4.** Shematski prikaz aparature za provedbu eksperimenta (1. difuzijska ćelija; 2. kapilarni otvori difuzijske ćelije; 3. posuda za miješanje; 4. konduktometrijska ćelija; 5. magnetsko miješalo; 6. magnetska miješalica; 7. konduktometar).

Osnovu aparature sačinjava posuda napravljena od pleksiglasa, volumena  $2 \text{ dm}^3$ , u kojoj se nalazila demineralizirana voda. Posuda je bila pokrivena teflonskim poklopcem koji sadrži otvore za difuzijsku i konduktometrijsku ćeliju. Tijekom eksperimenta posuda je bila uronjena u termostatsku kupelj termostata tipa *Huber CC3* koji je održavao temperaturu demineralizirane vode na  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Demineralizirana voda u posudi miješana je magnetskom miješalicom čija je brzina vrtnje bila  $100 \text{ okr. min}^{-1}$ .



**Slika 5.** Aparatura za eksperimentalno određivanje koeficijenta difuzije u kapljevinama (1. termostatska kupelj; 2. termostat; 3. posuda za miješanje; 4. difuzijska ćelija; 5. konduktometrijska ćelija; 6. magnetska miješalica; 7. konduktometar; 8. računalo).

Glavni dio aparature za određivanje koeficijenta difuzije je difuzijska ćelija, prikazana na *slici 6*. Ona se sastoji od lijevka kroz koji se u savinutu staklenu cijev dolijeva otopina natrijeva klorida, čija se brzina difuzije u demineraliziranoj vodi određuje. Na drugom kraju savinute cijevi nalazi se teflonska pločica s kapilarnim otvorima. Na pločici se nalaze 103 kapilare, promjera 1 mm, te duljine 5 mm. Tijekom eksperimenta, pločica s kapilarnim otvorima mora biti u potpunosti uronjena u demineraliziranu vodu.



**Slika 6.** Difuzijska ćelija i njena pločica s kapilarnim otvorima.



*Slika 7.* Konduktometar i konduktometrijska ćelija.

Difundiranje natrijeva klorida u demineraliziranoj vodi uzrokuje promjenu njene električne provodnosti. Za mjerenje električne provodnosti otopine korištena je konduktometrijska ćelija serijski povezana sa računalom pomoću konduktometra tipa *WTW-LF 323-325*. Konstrukcija konduktometrijske ćelije omogućuje neometano strujanje ispitivane otopine između njenih elektroda. Konduktometar je podešen tako da svake tri sekunde očitava električnu provodnost, te da izmjerene podatke upućuje i bilježi na računalu.

### 2.1.2. Provedba eksperimenta

Prije početka eksperimentalnog određivanja koeficijenta difuzije neophodno je izvršiti umjeravanje konduktometra pomoću otopine kalijeva klorida poznate koncentracije. Za umjeravanje su korištene otopine *KCl*-a koncentracije 0.2, 0.1, 0.05 i 0.02 mol dm<sup>-3</sup>, čija je provodnost izmjerena konduktometrijskom ćelijom koja se poslije koristila tijekom cijelog eksperimenta. Umjeravanje se odvijalo pri temperaturi od 25 °C. Izmjerene vrijednosti uspoređene su sa teorijskim vrijednostima iz uputstva proizvođača i uočeno je izuzetno dobro slaganje podataka.

Prije početka mjerenja bilo je potrebno odrediti konstantu konduktometrijske ćelije  $k = \frac{l}{A}$  pomoću otopine *KCl*-a, koncentracije 0.01 mol dm<sup>-3</sup>, pri temperaturi od 25 °C postupkom kojeg također propisuje proizvođač. Naime provodnost otopine *KCl*-a pri tim uvjetima je poznata i ona iznosi 1013 μS cm<sup>-1</sup>. Vrijednost određene konstante ćelije iznosila je 0.464 cm<sup>-1</sup> <sup>12</sup>.

Također je bilo potrebno termostatirati demineraliziranu vodu u posudi na temperaturu od 25 °C. Volumen demineralizirane vode iznosio je 1.571 dm<sup>3</sup>. S obzirom na to da je konduktometrijska ćelija imala mogućnost mjerenja i temperature, ona se također koristila u svrhu kontrole temperature demineralizirane vode. Konduktometar je bio direktno spojen na računalo, te su se podatci o provodnosti i temperaturi registrirali na instaliranom terminalu. Za vrijeme termostatiranja i mjerenja, elektromagnetska miješalica namještena je na brzinu od 100 okr. min<sup>-1</sup>.

Eksperimentalno određivanje difuzijskog koeficijenta otopina natrijeva klorida u demineraliziranoj vodi odvijalo se na prethodno opisanoj aparaturi. U tom cilju mjerila se promjena električne provodnosti demineralizirane vode nakon uranjanja difuzijske ćelije sa pripremljenom otopinom *NaCl*-a. S obzirom na to da je u radu ispitivan utjecaj koncentracije otopine natrijeva klorida na vrijednost koeficijenta difuzije, pripremljene su otopine sljedećih koncentracija: 1, 2, 3 i 4 mol dm<sup>-3</sup>. Otopine su se dolijevale mikropipetom u difuzijsku ćeliju. Difuzijska ćelija mora biti potpuno ispunjena ispitivanom otopinom *NaCl*-a, jer se na taj način istisne zrak iz kapilara ćelije.



Nakon što je demineralizirana voda u posudi termostatirana na 25 °C, započelo se sa konduktometrijskim mjerenjima. Napunjena difuzijska ćelija se potom uranja u demineraliziranu vodu. Podatci o električnoj provodnosti registrirane su svake tri sekunde, a cjelokupno mjerenje je trajalo cca. 4 sata. Posebno su zabilježene početna i konačna vrijednost električne provodnosti otopine u posudi. Po završetku mjerenja eksperimentalni podatci su obrađeni programskim paketom *Microsoft Excel*, te su pomoću njega konstruirani grafovi promjene električne provodnosti s procesnim vremenom.

Kako bi se eksperimentalno odredio koeficijent difuzije otopine *NaCl*-a u demineraliziranoj vodi, I. Fickov zakon potrebno je modifcirati uporabom veličina karakterističnih za sustav u kojem se provode eksperimentalna konduktometrijska mjerenja. Ta modifikacija je provedena na sljedeći način:

$$N_A = -D_{AB,Eksp} \frac{dc_A}{dy} \quad (45)$$

$$\frac{V}{C_M} \frac{dG}{dt} = -D_{AB,Eksp} \left( \frac{\pi d_k^2}{4} \right) N_K \frac{c}{l_k} \quad (46)$$

gdje je:

- $V$  - volumen vode u difuzijskoj ćeliji [ $\text{dm}^{-3}$ ]
- $l_K$  - duljina kapilara [cm]
- $d_k$  - promjer kapilara [cm]
- $N_K$  - broj kapilara
- $c$  - množinska koncentracija otopine NaCl [ $\text{mol dm}^{-3}$ ]
- $C_M$  - promjena vodljivosti po jediničnoj promjeni množinske koncentracije [ $\mu\text{S}/(\text{mol dm}^{-3})$ ]
- $dG/dt$  - promjena vodljivosti sa procesnim vremenom [ $\mu\text{S s}^{-1}$ ]

Iz *jednadžbe (46)* moguće je odrediti koeficijent difuzije kako slijedi:

$$D_{AB,Eksp} = \frac{4 \cdot V \cdot l_K}{\pi \cdot d_k^2 \cdot N_K \cdot c \cdot C_M} \cdot \frac{dG}{dt} \quad (47)$$

U daljnjem dijelu teksta prikazan je primjer proračuna pri eksperimentalnom određivanju koeficijenta difuzije. U *tablici 1* prikazani su podatci vezani uz aparaturu, kao i eksperimentalno određene vrijednosti potrebne za određivanje koeficijenta difuzije otopine *NaCl*-a koncentracije  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  u demineraliziranoj vodi.

**Tablica 1.** Podatci potrebni pri određivanju koeficijenta difuzije otopine *NaCl*-a u demineraliziranoj vodi.

$c$ [ $\text{mol dm}^{-3}$ ]	1
$V$ [ $\text{cm}^{-3}$ ]	1571
$l_K$ [cm]	0.5
$d_K$ [cm]	0.1
$N_K$	103
$k$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	0.464
$C_M'$ [ $\mu\text{S cm}^{-1}/(\text{mol dm}^{-3})$ ]	119690
$d\kappa/dt$ [ $\mu\text{S cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ]	$4.7859 \times 10^{-3}$
$C_M$ [ $\mu\text{S}/(\text{mol dm}^{-3})$ ]	257953
$dG/dt$ [ $\mu\text{S s}^{-1}$ ]	$1.0314 \times 10^{-2}$
$D_{\text{NaCl,Eksp}}$ [ $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ]	$3.8824 \times 10^{-5}$

Promjena provodnosti po jediničnoj promjeni množinske koncentracije  $C_M'$  dobivena je iz nagiba krivulje umjeravanja konduktometrijske ćelije, dok je promjena provodnosti ispitivane otopine sa vremenom,  $d\kappa/dt$ , dobivena iz nagiba krivulje konstruirane pri mjerenju provodnosti te otopine. Konduktometar omogućuje direktno određivanje provodnosti otopine izražene u  $\mu S\text{ cm}^{-1}$ . Za dobivanje vodljivosti potrebno je te vrijednosti podijeliti s vrijednošću konstante ćelije, za koju je prethodno utvrđeno da iznosi  $0.464\text{ cm}^{-1}$ . Stoga je:

$$C_M = \frac{C_M'}{k} = \frac{119690\ \mu S\text{ cm}^{-1}/\text{mol dm}^{-3}}{0.464\text{ cm}^{-1}} = 257953\ \mu S/\text{mol dm}^{-3} \quad (48)$$

$$\frac{dG}{dt} = \frac{d\kappa}{k} = \frac{4.7859 \cdot 10^{-3}\ \mu S\text{ cm}^{-1}\text{ s}^{-1}}{0.464\text{ cm}^{-1}} = 1.0314 \cdot 10^{-2}\ \mu S\text{ s}^{-1} \quad (49)$$

Uvrštavanjem dobivenih podataka u *jednadžbu (47)* dobije se eksperimentalna vrijednost koeficijenta difuzije za pripremljenu otopinu *NaCl*-a (u ovom slučaju  $1\text{ mol dm}^{-3}$ ).

$$D_{NaCl,Eksp1} = \frac{4 * 1571\text{ cm}^{-3} \cdot 0.5\text{ cm} \cdot 1.0314 \cdot 10^{-2}\ \mu S\text{ s}^{-1}}{\pi \cdot (0.1\text{ cm})^2 \cdot 103 \cdot 1\text{ mol dm}^{-3} \cdot 257953\ \frac{\mu S}{\text{mol dm}^{-3}}}$$

$$D_{NaCl,Eksp1} = 3.8824 \cdot 10^{-5}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$$

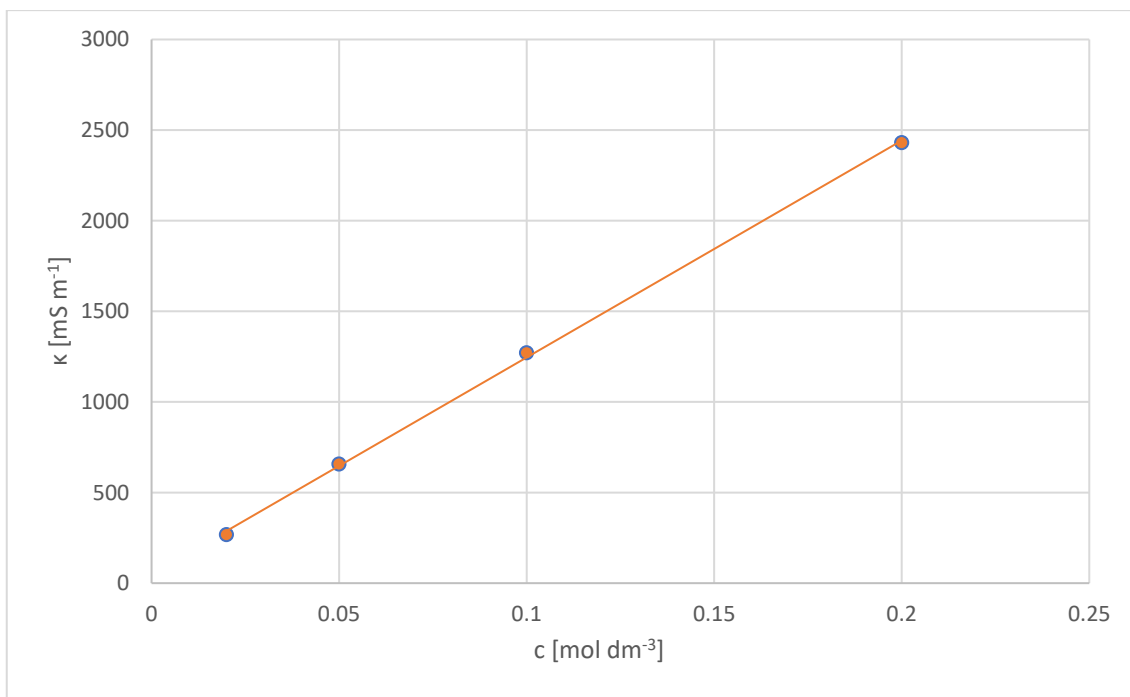
Na identičan način određivane su vrijednosti koeficijenta difuzije za sve ispitivane otopine *NaCl*-a u demineraliziranoj vodi.

### 3. REZULTATI RADA

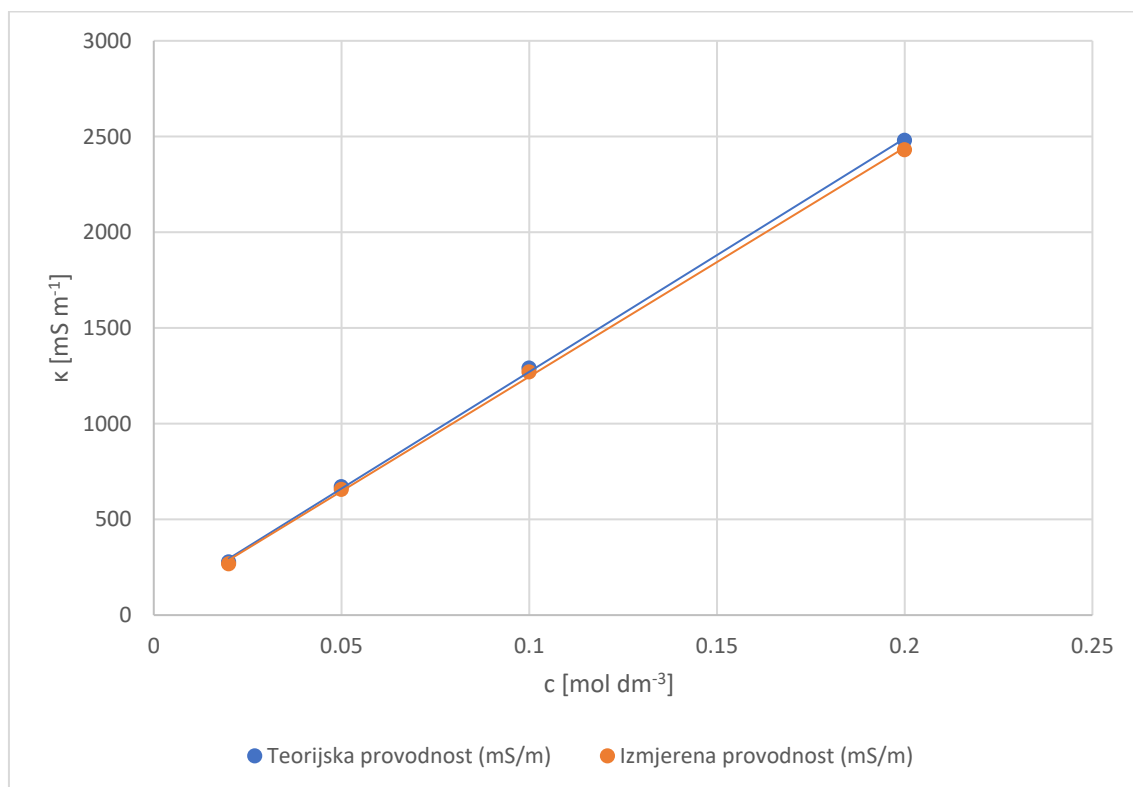
### 3.1. Umjeravanje konduktometra

Umjeravanje konduktometra tipa *WTW-LF 323-325* izvršeno je pomoću otopina kalijeva klorida koncentracija 0.2, 0.1, 0.05 i 0.02 mol dm<sup>-3</sup> pri temperaturi od 25 °C. Izmjerene vrijednosti potom su uspoređivane sa teorijskim vrijednostima koje je dao proizvođač. Usporedbom rezultata utvrđeno je veoma dobro slaganje teorijskih i eksperimentalno dobivenih vrijednosti što ukazuje da se konduktometar može učinkovito koristiti za daljnja mjerenja.

Na *slici 8* prikazana je krivulja umjeravanja za korišteni tip konduktometra koja daje ovisnost provodnosti otopine *KCl*-a o koncentraciji, dok je na *slici 9* prikazana usporedba teorijskih i izmjerenih vrijednosti provodnosti otopine *KCl*-a različitih koncentracija.



**Slika 8.** Krivulja umjeravanja za konduktometar tipa *WTW-LF 323-325*.

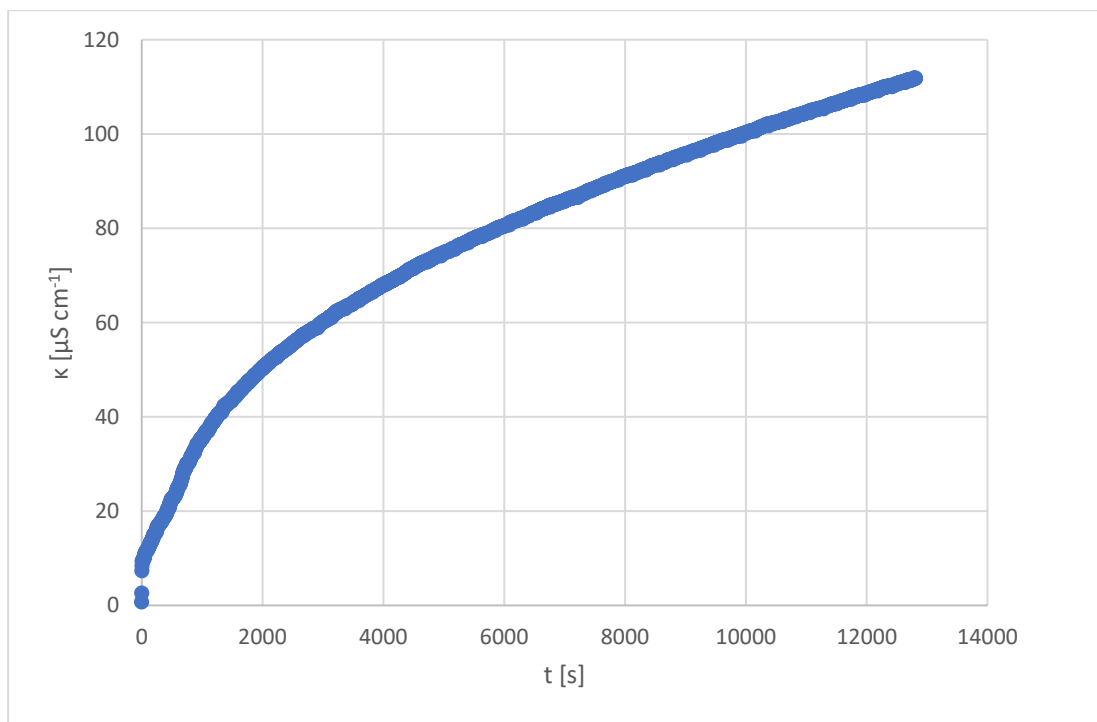


**Slika 9.** Usporedba teorijskih i izmjerenih vrijednosti provodnosti otopine *KCl*-a različitih koncentracija uporabom konduktometra tipa *WTW-LF 323-325*.

### 3.2. Utjecaj koncentracije otopine *NaCl*-a na vrijednost koeficijenta difuzije

Ekperimentalno određivanje koeficijenta difuzije ispitivane otopine *NaCl*-a određene koncentracije u demineraliziranoj vodi provodilo se mjerenjem električne provodnosti otopine na prethodno opisanoj aparaturi i postupkom koji je detaljno opisan u *poglavlju 2.1.2*. Difuzijski koeficijent određivan je za otopinu *NaCl*-a sljedećih koncentracija: 1, 2, 3, 4 mol dm<sup>-3</sup>. Postupak određivanja bio je identičan za sve ispitivane otopine, te je detaljno opisan u istom poglavlju. Sva mjerenja odvijala su se pri temperaturi 25 °C. Podatci o provodnosti ispitivanog sustava registrirani su na računalu svake 3 sekunde, s tim da su posebno zabilježena početna i konačna vrijednost provodnosti u posudi.

Rezultati eksperimentalnih mjerenja prikazani su na *grafovima 11-14* i to kao ovisnost provodnosti otopine u posudi za miješanje o procesnom vremenu. U *tablicama 2-5* prikazane su eksperimentalno određene vrijednosti potrebne za određivanje koeficijenta difuzije, kao i vrijednosti samog koeficijenta.

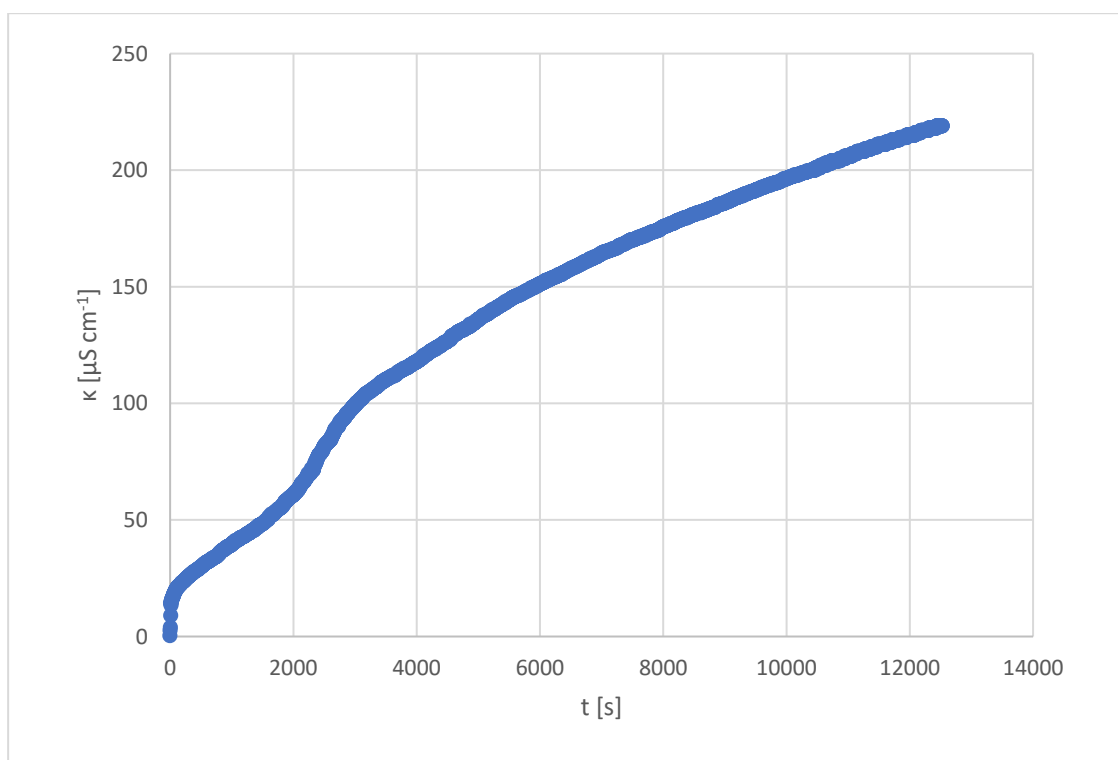


**Slika 10.** Grafički prikaz vremenske promjene električne provodnosti pri difuziji otopine  $\text{NaCl}$ -a koncentracije  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  u demineraliziranoj vodi.

**Tablica 2.** Eksperimentalno određene vrijednosti potrebne za izračun koeficijenta difuzije otopine  $\text{NaCl}$ -a koncentracije  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  u demineraliziranoj vodi pri  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

$C_M'$	$[\mu\text{S cm}^{-1}/(\text{mol dm}^{-3})]$	119690
$d\kappa/dt$	$[\mu\text{S cm}^{-1} \text{ s}^{-1}]$	$4.7859 \times 10^{-3}$
$C_M$	$[\mu\text{S}/(\text{mol dm}^{-3})]$	257953
$dG/dt$	$[\mu\text{S s}^{-1}]$	$1.0314 \times 10^{-2}$
$D_{\text{NaCl,Eksp}}$	$[\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}]$	$3.8824 \times 10^{-5}$

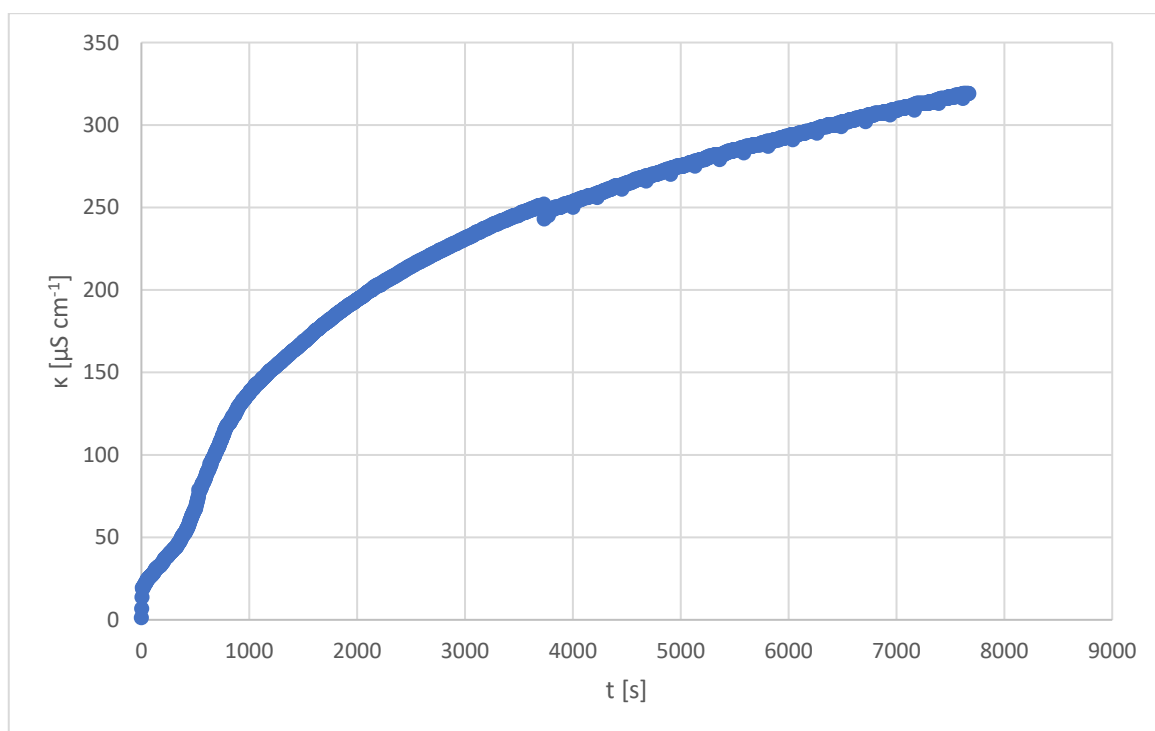




**Slika 11.** Grafički prikaz vremenske promjene električne provodnosti pri difuziji otopine  $NaCl$ -a koncentracije  $2 \text{ mol dm}^{-3}$  u demineraliziranoj vodi.

**Tablica 3.** Eksperimentalno određene vrijednosti potrebne za izračun koeficijenta difuzije otopine  $NaCl$ -a koncentracije  $2 \text{ mol dm}^{-3}$  u demineraliziranoj vodi pri  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

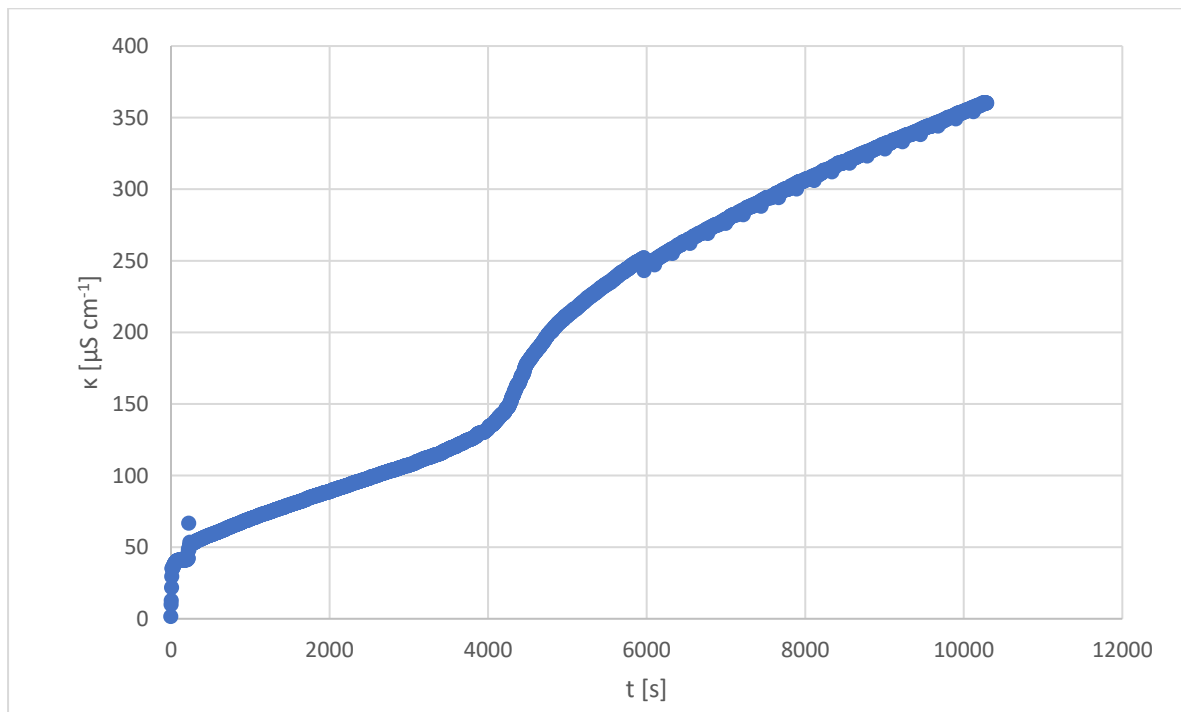
$C_M'$	$[\mu\text{S cm}^{-1}/(\text{mol dm}^{-3})]$	119690
$d\kappa/dt$	$[\mu\text{S cm}^{-1} \text{ s}^{-1}]$	$1.1140 \times 10^{-2}$
$C_M$	$[\mu\text{S}/(\text{mol dm}^{-3})]$	257953
$dG/dt$	$[\mu\text{S s}^{-1}]$	$2.4008 \times 10^{-2}$
$D_{NaCl, \text{Eksp}}$	$[\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}]$	$4.5186 \times 10^{-5}$



**Slika 12.** Grafički prikaz vremenske promjene električne provodnosti pri difuziji otopine  $NaCl$ -a koncentracije  $3 \text{ mol dm}^{-3}$  u demineraliziranu vodu.

**Tablica 4.** Eksperimentalno određene vrijednosti potrebne za izračun koeficijenta difuzije otopine  $NaCl$ -a koncentracije  $3 \text{ mol dm}^{-3}$  u demineraliziranu vodu pri  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

$C_M'$	$[\mu\text{S cm}^{-1}/(\text{mol dm}^{-3})]$	119690
$d\kappa/dt$	$[\mu\text{S cm}^{-1} \text{ s}^{-1}]$	$1.8527 \times 10^{-2}$
$C_M$	$[\mu\text{S}/(\text{mol dm}^{-3})]$	257953
$dG/dt$	$[\mu\text{S s}^{-1}]$	$3.9929 \times 10^{-2}$
$D_{NaCl, \text{Eksp}}$	$[\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}]$	$5.010 \times 10^{-5}$

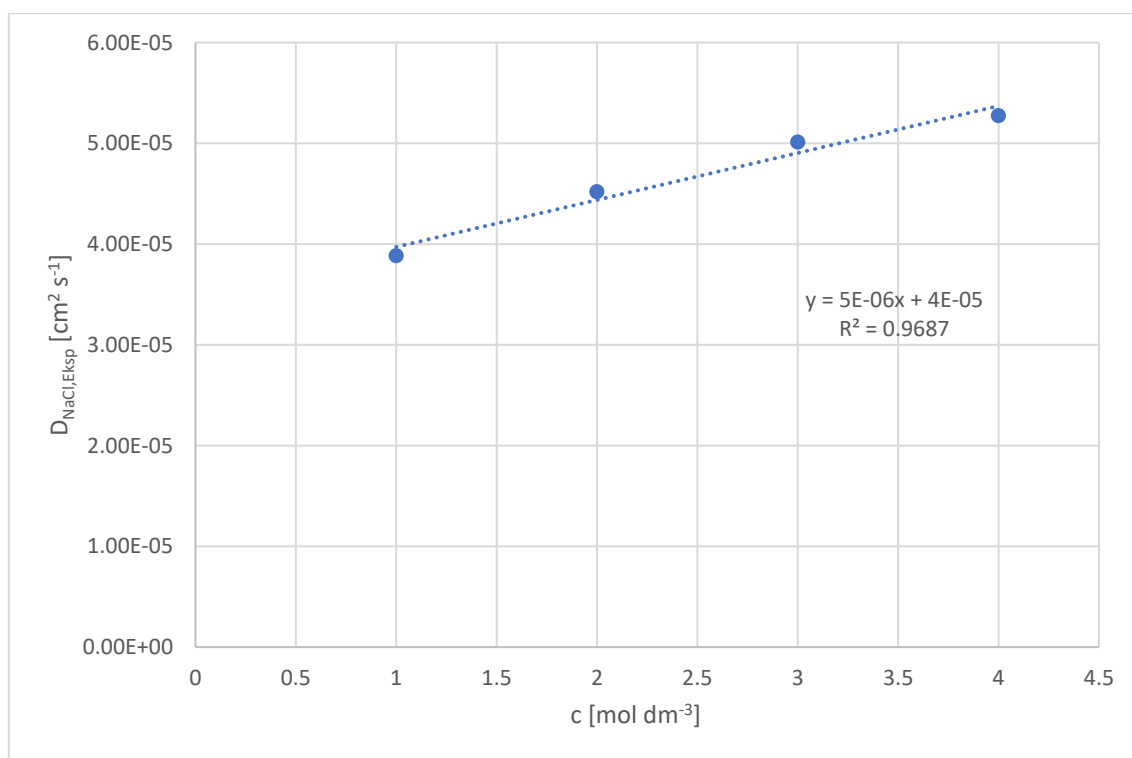


**Slika 13.** Grafički prikaz vremenske promjene električne provodnosti pri difuziji otopine  $\text{NaCl}$ -a koncentracije  $4 \text{ mol dm}^{-3}$  u demineraliziranu vodu.

**Tablica 5.** Eksperimentalno određene vrijednosti potrebne za izračun koeficijenta difuzije otopine  $\text{NaCl}$ -a koncentracije  $4 \text{ mol dm}^{-3}$  u demineraliziranu vodu pri  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

$C_M'$	$[\mu\text{S cm}^{-1}/(\text{mol dm}^{-3})]$	119690
$d\kappa/dt$	$[\mu\text{S cm}^{-1} \text{ s}^{-1}]$	$2.6000 \times 10^{-2}$
$C_M$	$[\mu\text{S}/(\text{mol dm}^{-3})]$	257953
$dG/dt$	$[\mu\text{S s}^{-1}]$	$5.6034 \times 10^{-2}$
$D_{\text{NaCl,Eksp}}$	$[\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}]$	$5.2731 \times 10^{-5}$

Koristeći podatke prethodno opisanih mjerenja moguće je prikazati ovisnost vrijednosti koeficijenta difuzije otopine  $NaCl$ -a u demineraliziranoj vodi o njenoj koncentraciji. Ta ovisnost prikazana je na slici 15.



**Slika 14.** Utjecaj koncentracije otopine  $NaCl$ -a na vrijednost eksperimentalno određenog koeficijenta difuzije ( $T = 25$  °C).

### 3.3. Određivanje koeficijenta difuzije primjenom analitičkog izraza Wilke-Changa

Na temelju brojnih eksperimentalnih određivanja Charles Wilke i Pin Chang 1955. godine daju analitički izraz za određivanje koeficijenta difuzije u kapljevinama. Taj izraz predstavlja jednu od najčešće korištenih jednadžbi za određivanje koeficijenta difuzije u kapljevinama, a izražena je na sljedeći način:

$$D_{AB,Teor} = \frac{7.4 \cdot 10^{-8} \cdot (\Phi M_B)^{\frac{1}{2}} \cdot T}{\mu \cdot V_A^{0.6}} \quad (50)$$

gdje je:

- $\Phi$  - empirijski parametar [iznosi 2.6 kad se koristi voda kao otapalo]
- $M_B$  - množinska masa otapala [za vodu uzeto 18 g mol<sup>-1</sup>]
- $T$  - temperatura [298.15 K]
- $\mu$  - dinamička viskoznost otapala [0.8891 cP, mPa s]<sup>13</sup>
- $V_A$  - množinski volumen otopljene tvari [cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>]

Množinski volumen otopljene soli  $V_A$  se može izračunati pomoću gustoća otopine soli i čiste vode, te molaliteta otopine:

$$V_A = \frac{1}{b} \cdot \left( \frac{1000 + b \cdot M_A}{\rho} - \frac{1000}{\rho_0} \right) \quad (51)$$

pri čemu je:

- $b$  - molalitet otopine [mol/kg H<sub>2</sub>O]
- $M_A$  - množinska masa soli [g mol<sup>-1</sup>]
- $\rho$  - gustoća otopine [g cm<sup>-3</sup>]
- $\rho_0$  - gustoća vode [g cm<sup>-3</sup>]

Sodium Chloride in Water							
	Temperature in degrees Centigrade (°C)						
	0°C	10°C	25°C	40°C	60°C	80°C	100°C
Concentration (% Weight)	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 15.* Tablica gustoća otopina natrijeva klorida<sup>14</sup>.

Na temelju literaturnih podataka prikazanih na *slici 15* određena je gustoća otopine.

Množinska koncentracija je izračunata iz masene koncentracije temeljem sljedećeg proračuna:

$$c_{(4\%mas)} = \frac{4 \text{ g NaCl}}{100 \text{ g otopine}} \cdot 1.02530 \frac{\text{g otopine}}{\text{cm}^3 \text{ otopine}} \div 58.45 \frac{\text{g NaCl}}{\text{mol NaCl}} \cdot 1000 \frac{\text{cm}^3}{\text{dm}^3}$$

$$c_{(4\%mas)} = 0.7 \text{ mol dm}^{-3}$$

Za 8% mas. otopinu se na jednak način dobije množinska koncentracija koja je jednaka:

$$c_{(8\%mas)} = 1.44 \text{ mol dm}^{-3}$$

Prva otopina kojoj se mjerila provodnost imala je množinsku koncentraciju  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ , te je njena gustoća određena interpolacijom:

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

$$\rho_{1M NaCl} = \frac{(1.05412 - 1.02530)g cm^{-3}}{(1.44 - 0.7)mol dm^{-3}} (1 - 0.7) mol dm^{-3} + 1.02530 g cm^{-3}$$

$$\rho_{1M NaCl} = 1.03698 g cm^{-3}$$

Molalitet 1M otopine  $NaCl$ -a je izračunat na temelju podatka o gustoći kako slijedi:

$$b = \frac{n_{otop.tvari}}{m_{H_2O}} = \frac{m_{otop.tvari}}{m_{H_2O} \cdot M_{NaCl}} \quad \left[ \frac{mol \ otop. \ tvari}{kg \ H_2O} \right] \quad (52)$$

$$m_{otopine} = V_{otopine} \cdot \rho_{otopine} = 100 cm^3 \cdot 1.03698 \frac{g \ otopine}{cm^{-3} \ otopine} = 103.70 g$$

$$m_{H_2O} = m_{otopine} - m_{NaCl} = 103.70g - 5.85 g = 97.85 g$$

Molalitet je onda jednaka:

$$b_{1M NaCl} = \frac{5.85 g NaCl}{97.85 g H_2O \cdot 58.45 \frac{g NaCl}{mol NaCl}} \cdot 1000 \frac{g H_2O}{kg H_2O} = 1.0228 \frac{mol NaCl}{kg H_2O}$$

Dobivene vrijednosti su uvrštene u *izraz 51* za izračun množinskog volumena:

$$V_A = \frac{1}{1.0228} \cdot \left( \frac{1000 + 1.0228 \cdot 58.45}{1.03698} - \frac{1000}{0.9971} \right)$$

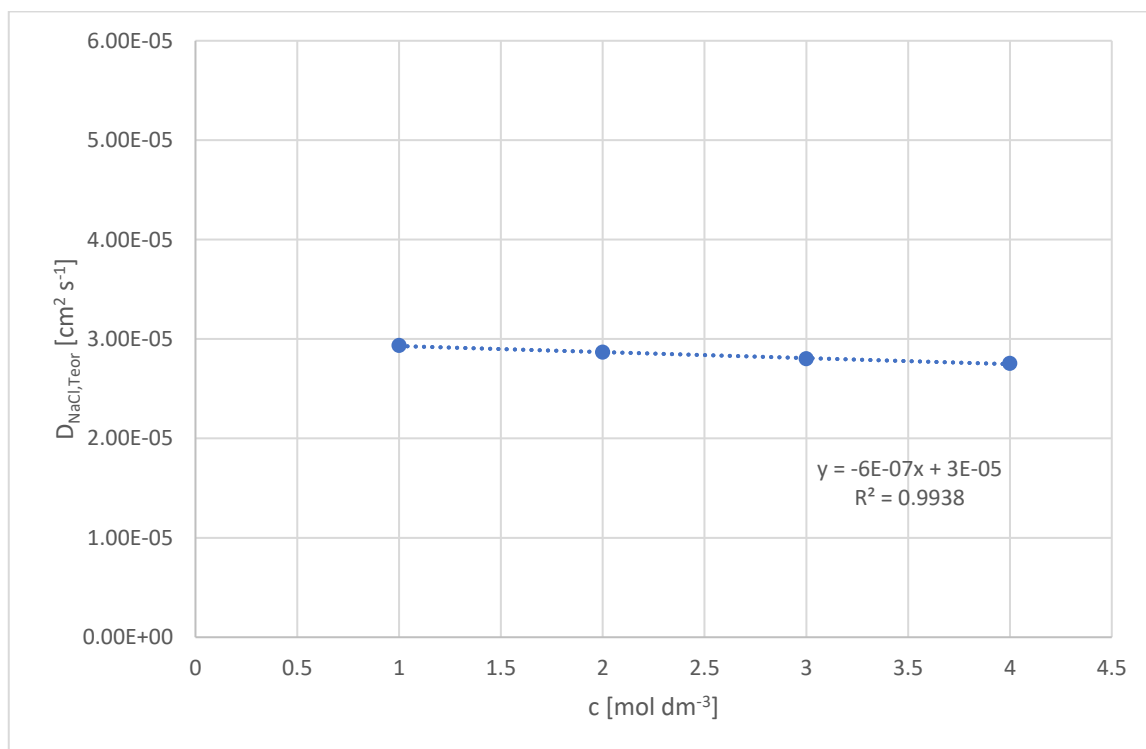
$$V_A = 18.6557 cm^3 mol^{-1}$$

Koristeći *jednadžbu (50)* na kraju je izračunat teorijski koeficijent:

$$D_{NaCl,Teor} = \frac{7.4 * 10^{-8} \cdot (2.6 \cdot 18)^{\frac{1}{2}} \cdot 298.15}{0.8891 \cdot 18.6557^{0.6}} = 2.9333 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

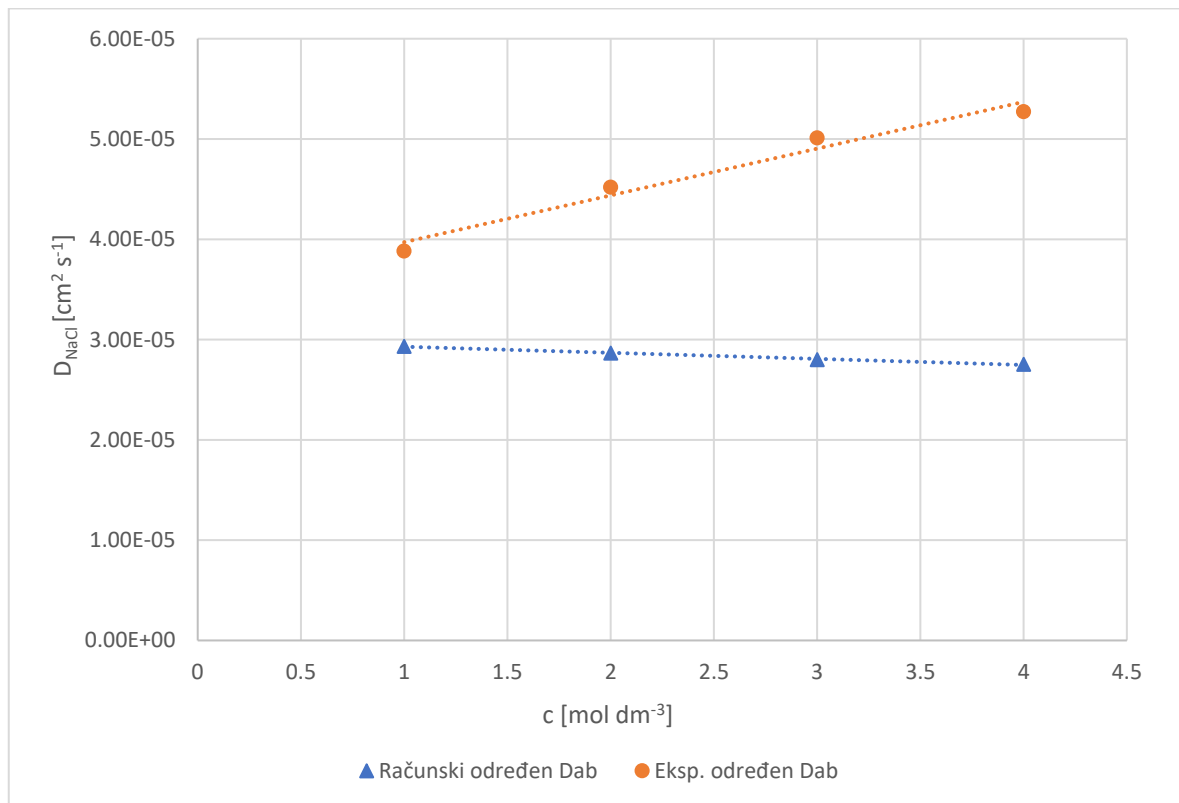
Prethodno opisanim postupkom je izvršen proračun i za preostale koncentracije. Pomoću dobivenih vrijednosti je konstruiran graf identičan grafu na *slici 14*, koji prikazuje ovisnost analitički određenih vrijednosti koeficijenata difuzije o koncentraciji otopine *NaCl*-a.





**Slika 16.** Utjecaj koncentracije 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 17.** Usporedba vrijednosti koeficijenata difuzije određenih eksperimentalno i pomoću analitičkog izraza Wilke-Changa.

## 4. RASPRAVA

U procesnom inženjerstvu, prijenos tvari, kao integralni dio brojnih procesa, pod znatnim je utjecajem i kontrolom čovjeka. Zato se proučavanju mehanizama prijenosa i zakonitostima koje prijenosom upravljaju posvećuje izuzetna pažnja. Na temelju tih proučavanja omogućuje se projektiranje, razvoj, dimenzioniranje, vođenje procesa, te izbor uređaja i procesne opreme u kojoj će se proces voditi na optimalan način.

Do prijenosa tvari dolazi kada neki sustav sadrži dvije ili više komponenata čije se koncentracije razlikuju u pojedinim točkama sustava. U tom slučaju postoji prirodna tendencija sustava za smanjenjem koncentracijskih razlika unutar njega. Svaka komponenta difundira iz područja više u područje niže koncentracije do uspostave ravnotežnog stanja. Brzina tog prijenosa tvari se najčešće izražava kao količina neke tvari koja se prenese kroz presjek otopine, odnosno kroz jedinicu površine u jedinici vremena, što se naziva masenim fluksom ili gustoćom toka.

Ovisno o hidrodinamičkim uvjetima analiziranog sustava, prijenos tvari se može odvijati na dva različita načina, tj. pomoću dva različita mehanizma: molekularnom difuzijom i konvekcijom, ili vrtložnom difuzijom. Molekularna difuzija (difuzija) predstavlja prijenos tvari na molekularnoj razini kroz čvrstu tvar ili fluid koji se nalazi u stanju mirovanja, odnosno laminarnog strujanja. Glavna karakteristika takvih sustava jest da se slojevi fluida ne miješaju, te se samim time prijenos odvija jako sporo do uspostavljanja koncentracijske ravnoteže.

Njemački liječnik i fiziolog Adolf Fick je 1855. godine definirao zakon koji opisuje molekularnu difuzije, te koji kaže da je brzina difuzije neke komponente  $A$  u mirujućem sustavu proporcionalna lokalnom koncentracijskom gradijentu.

U analitičkom izrazu I. Fickovog zakona od izrazitog je interesa veličina zvana koeficijent difuzije. Koeficijent difuzije  $D_{AB}$  predstavlja konstantu proporcionalnosti, tj. koeficijent prijenosa. Ona direktno ukazuje kakvom brzinom određena komponenta difundira kroz neku drugu komponentu pri danim uvjetima sustava. Potrebno je naznačiti da se difuzija može odvijati u sva tri agregatna stanja, tako da i koeficijent difuzije, uslijed strukturalnih razlika između agregatnih stanja, poprima izrazito različite vrijednosti. Tako difuzijski koeficijent za kapljevine ima znatno manje vrijednosti od koeficijenta difuzije plinova, ali veće od onih kod čvrstih sustava.

Osnovna karakteristika molekularnog mehanizma prijenosa tvari je mala brzina prijenosa. Međutim, ako u sustavu vladaju turbulentni uvjeti, mehanizam prijenosa je potpuno drugačiji. U većini praktičnih slučajeva, prijenos tvari odvija se u fluidima koji struje turbulentno, pri čemu dolazi do intenzivnog miješanja slojeva fluida. Pri takvim hidrodinamičkim uvjetima uz molekularnu difuziju odvija se i vrtložna difuzija (konvekcija), detaljnije opisana u *poglavlju 1.4* zajedno sa konceptom difuzijskog graničnog sloja kao glavnog otpora prijenosu tvari. Iz odnosa koeficijenta difuzije  $D_{AB}$ , te debljine difuzijskog graničnog sloja  $\delta_D$ , danog u *izrazu (36)*, dobije se nova konstanta proporcionalnosti  $k_L$ , tzv. koeficijent prijelaza, koja se uvrštava u izraze za maseni fluks kod prijenosa tvari vrtložnim mehanizmom.

U ovom radu se analizirala brzina prijenosa tvari isključivo difuzijskim mehanizmom. Sagledao se utjecaj koncentracije otopine natrijeva klorida, koja difundira kroz demineraliziranu vodu, na vrijednost koeficijenta difuzije. Numerička vrijednost tog parametra daje direktan uvid u brzinu prijenosa difundirajuće tvari, u ovom slučaju natrijeva klorida.

Svi eksperimenti u ovom radu provedeni su aparaturom prikazanoj na *slikama 4 i 5*. Glavni dio aparature za određivanje koeficijenta difuzije je difuzijska ćelija, prikazana na *slici 6*. Ona se sastoji od lijevka kroz koji se u savinutu staklenu cijev dolijeva otopina natrijeva klorida, čija se brzina difuzije u demineraliziranu vodi želi odrediti. Na drugom kraju savinute cijevi nalazi se teflonska pločica s kapilarnim otvorima. Eksperimentalno određivanje koeficijenta difuzije ispitivane otopine  $NaCl$ -a u demineraliziranoj vodi provodilo se mjerenjem električne provodnosti otopine postupkom koji je opisan u *poglavlju 2.1.2*.

Prije početka eksperimentalnog određivanja koeficijenta difuzije bilo je neophodno izvršiti umjeravanje konduktometra, prikazanog na *slici 7*. Za umjeravanje je korištena otopina  $KCl$ -a poznate koncentracije. Rezultati umjeravanja prikazani su na *slici 8*. Krivulja umjeravanja vrlo dobro se slaže s onom koja je proizašla iz teorijskih vrijednosti datim u uputstvima proizvođača.

Kako bi se uočio utjecaj koncentracije otopine na vrijednost koeficijenta difuzije, difuzijski koeficijent određivan je za 4 različite koncentracije otopine  $NaCl$ -a ( $c_{NaCl} = 1, 2, 3, 4 \text{ mol dm}^{-3}$ ), pri temperaturi od  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Podatci o provodnosti ispitivanog sustava registrirani su na računalu, a rezultati eksperimentalnih mjerenja prikazani su na

grafovima 10-13 i to kao ovisnost provodnosti otopine u posudi za miješanje o procesnom vremenu. U *tablicama 2-5* prikazane su eksperimentalno određene vrijednosti potrebne za određivanje koeficijenta difuzije. Korištenjem tih vrijednosti i *izraza (46)* izvršio se izračun eksperimentalnog koeficijenta difuzije  $D_{AB,Eksp}$ . Utjecaj koncentracije otopine *NaCl*-a na vrijednost eksperimentalno određenog koeficijenta difuzije grafički je prikazan na *slici 14*.

Rezultati ukazuju da s povećanjem koncentracije otopine *NaCl*-a vrijednost koeficijenta difuzije se povećava. Ta ovisnost ima u potpunosti linearan karakter koji se može analitički opisati na sljedeći način:

$$D_{NaCl,Eksp} = 5 \cdot 10^{-6}c + 4 \cdot 10^{-5} \quad (53)$$

Vrijednost koeficijenta determinacije  $R^2 = 0.969$  potvrđuje linearnu ovisnost ispitivanih veličina.

Nakon što su određene eksperimentalne vrijednosti koeficijenta bilo je potrebno odrediti i teorijske vrijednosti koeficijenta difuzije koristeći Wilke-Changov izraz (*jednadžba 50*). Naime, Wilke-Changova jednadžba je jedan od najčešće korištenih analitičkih izraza za procjenu vrijednosti koeficijenta difuzije u kapljevinama, zbog čega je upravo ona korištena u ovom radu za procjenu teorijskog koeficijenta difuzije,  $D_{AB,Teor}$ . Detaljan postupak određivanja  $D_{AB,Teor}$  prikazan je u *poglavlju 3.3*. Iz grafa prikazanog na *slici 16*, koji daje ovisnost vrijednosti koeficijenta difuzije određenog Wilke-Changovim analitičkim izrazom o koncentraciji otopine *NaCl*-a, uviđa se također linearna ovisnost koeficijenta difuzije o koncentraciji difundirajuće komponente. Ta ovisnost u ovom slučaju se može analitički opisati na sljedeći način:

$$D_{NaCl,Teor} = -6 \cdot 10^{-7}c + 3 \cdot 10^{-5} \quad (R^2 = 0.994) \quad (54)$$

Iz *izraza (54)* i dobivenog grafa moglo bi se zaključiti da koncentracija nema značajnijeg utjecaja na vrijednost koeficijenta difuzije. Odnosno, da s povećanjem koncentracije vrijednost  $D_{AB}$  se neznatno smanjuje. Ti podatci nisu u skladu s onima dobivenim eksperimentalnim putem (*slika 17*).

Brojni istraživači su sagledavali ovaj efekt i utvrdili da koeficijent difuzije ovisi o koncentraciji difundirajuće tvari, međutim da taj utjecaj značajno ovisi o vrsti ispitivane otopine. U ovom radu, predmet ispitivanja je bila otopina *NaCl*-a, koja je po svojoj prirodi jaki elektrolit. Upravo ta činjenica može biti ograničavajući faktor kod primjene Wilke-Changove jednadžbe. Iz literature se uočava da je njena primjena mnogo primjerenija za vrlo razrijeđene otopine i slabe elektrolite. Međutim, do nazočnih odstupanja između eksperimentalno i teorijski određenih vrijednosti  $D_{AB}$  može doći i zbog drugih razloga, prvenstveno vezanih uz odvijanje samog eksperimenta.

Naime, kod eksperimentalnog određivanja koeficijenta difuzije, jedan od mogućih razloga zbog kojeg je moguće odstupanje vrijednosti  $D_{AB}$  je nedovoljna izmiješanost demineralizirane vode i otopine *NaCl*-a, koja difundira iz difuzijske ćelije u posudu. Sva određivanja u ovom radu su se odvijala pri brzini vrtnje magnetskog miješala od 100 okr.  $\text{min}^{-1}$ . U daljnjim ispitivanjima trebalo bi sagledati utjecaj i tog procesnog parametra na vrijednost  $D_{AB}$ , s obzirom da stupanj izmiješanosti cijelog sustava definitivno utječe na provodnost analizirane otopine.

Sljedeći potencijalni razlog odstupanja izmjerenih i teorijskih vrijednosti  $D_{AB}$  je prisutnost zračnih mjehurića koji se javljaju pri ubrizgavanju otopine u difuzijski ćeliju pomoću mikropipete. Mjehurići su bili prisutni kod svih mjerenja, te ih je bilo vrlo teško ukloniti. Njihova nazočnost sasvim sigurno ometa ravnomjerno odvijanje procesa difuzije. Mjehurići se do određene mjere mogu istisnuti dodatnim dolijevanjem otopine *NaCl*-a, međutim trebalo bi razmisliti i o zamjeni kapilarnih otvora sa poroznom pločicom, što bi također moglo dovesti do boljih rezultata.

Varijacije u temperaturi otopine čija se provodnost određivala su dodatan mogući razlog odstupanja izmjerenih vrijednosti. Demineralizirana voda u posudi je prije svakog eksperimenta bila termostatirana na 25 °C pomoću *Huber CC3* termostata. Iako je demineralizirana voda bila termostatirana, pri mjerenju su se uočavale manje varijacije u temperaturi tijekom odvijanja postupka. Također treba naznačiti da je konduktometrijska ćelija s termometrom bila postavljena pri vrhu posude za miješanje, te se temperatura mjerila samo u toj poziciji. Stoga su moguće potencijalne lokalne temperaturne razlike u vodi tijekom procesa difuzije također mogle utjecati na vrijednosti  $D_{AB}$ . Promjena pozicije konduktometrijske ćelije, odnosno korištenje više senzora su neka od mogućih rješenja za ovaj konkretni problem.

Prije početka eksperimenta bilo je potrebno izvršiti ispiranje difuzijske ćelije. Ispiranje ćelije se vršilo demineraliziranom vodom u cilju što manjeg odstupanja vrijednosti električne provodnosti tijekom eksperimenta. Nedovoljno čišćenje difuzijske ćelije moglo je rezultirati prijevremenom, odnosno intenzivnijom difuzijom otopine.

Eksperimentalne pogreške mogle su se dogoditi tijekom same pripreme otopine *NaCl*-a, tijekom proračuna, vaganja, prenošenja soli u odmjernu tikvicu i njenog otapanja. Ovakve pogreške mogu se ukloniti dodatnim oprezom tijekom izvođenja navedenih radnji.



## 5. ZAKLJUČAK

Temeljem provedenih eksperimenata i dobivenih rezultata koji se odnose na određivanje koeficijenta difuzije otopine  $NaCl$ -a u demineraliziranoj vodi, mogu se donijeti sljedeći zaključci:

- Aparatura sastavljena i primijenjena u ovom radu može se vrlo uspješno koristiti pri određivanju koeficijenta difuzije otopine  $NaCl$ -a u demineraliziranoj vodi.
- Rezultati eksperimentalnih mjerenja ukazuju da s povećanjem koncentracije otopine  $NaCl$ -a vrijednost difuzije se povećava. Ta ovisnost ima u potpunosti linearan karakter i može se analitički opisati na sljedeći način:

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

- Teorijske vrijednosti koeficijenta difuzije određene Wilke-Changovim izrazom ukazuju također na linearnu ovisnost koeficijenta difuzije o koncentraciji difundirajuće komponente. Ta ovisnost u ovom slučaju može se opisati kao:

$$D_{NaCl,Teor} = -6 \cdot 10^{-7}c + 3 \cdot 10^{-5}$$

U ovom slučaju moglo bi se zaključiti da koncentracija nema značajnijeg utjecaja na vrijednost koeficijenta difuzije, odnosno da s povećanjem koncentracije vrijednost  $D_{NaCl}$  se neznatno smanjuje.

- Eksperimentalno i teorijski određene numeričke vrijednosti koeficijenta difuzije ne pokazuju dobru podudarnost.
- Mogući razlozi navedenih odstupanja mogu biti eksperimentalne prirode, ali i u neprimjerenom korištenju Wilke-Changove jednadžbe za slučaj kada se radi o otopinama koje su po svojoj prirodi jaki elektroliti.
- Glavni uzroci eksperimentalnih pogrešaka mogu biti: nedovoljna izmiješanost otopine čija je provodnost određivana, temperaturne varijacije tijekom eksperimenta, pojava zračnih mjehurića u difuzijskoj ćeliji, konduktometrijska mjerenja koja su izvedena samo na jednoj lokaciji u posudi za miješanje, te eventualne pogreške pri pripravi otopina.
- U daljnjem radu bilo bi korisno svesti navedene pogreške na najmanju moguću mjeru, te kod teorijskog određivanja koeficijenta difuzije primijeniti neki drugi izraz koji detaljnije uzima u obzir prirodu analizirane otopine.

## LITERATURA

1. *A. H. P. Skelland*, Diffusional Mass Transfer, John Wiley & Sons, New York, 1974, str. 6-291.
2. *A. Glasnović, A. Sander*, Prijenos tvari i energije, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016, str. 1-8; 133-157.
3. *A. Glasnović*, Prijenos tvari i energije, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2008, str. 1-8; 106-115.
4. *J. Prlić Kardum*, Prijenos tvari, Kem. Ind. 68 (2019) str. 51-52.
5. *W. J. Beek, K. M. K. Mutzall, J. W. Van Heuven*, Transport Phenomena, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York, 1999, str. 237-273.
6. *C. J. Geankoplis*, Transport Processes and Unit Operations, 3rd Ed., Prentice Hall International Inc., Englewood Cliffs New Jersey, 1993, str. 381-485.
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. *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.
9. *N. Kuzmanić, A. Čelan*, Prijenos tvari i energije (skripte za internu uporabu), Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2018, str. 78-86.
10. *R. E. Treybal*, Mass Transfer Operations, McGraw-Hill Book Company, Singapore, 1981., str. 21-93.
11. *R. S. Brodkey, H. C. Hershey*, Transport Phenomena - A Unified Approach, McGraw-Hill Book Company, Singapore, 1988, str. 32.-40; 161-186.
12. *L. Ćurković*, Utjecaj parametara miješanja na vrijeme homogenizacije u kristalizatoru s dvama radijalnim miješalima, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2015.
13. URL: [https://www.engineeringtoolbox.com/water-dynamic-kinematic-viscosity-d\\_596.html](https://www.engineeringtoolbox.com/water-dynamic-kinematic-viscosity-d_596.html) (1.8.2020.)
14. URL: <https://handymath.com/cgi-bin/nacltble.cgi?submit=Entry> (1.8.2020.)