

M6. WYZNACZANIE WSPÓŁCZYNNIKA DYFUZJI

Zagadnienia: Zjawisko dyfuzji, prawa Ficka, termodynamiczne ujęcie dyfuzji – siła (bodziec) termodynamiczna, konwekcja, przewodność elektrolitów

Wstęp

Dyfuzja jest zjawiskiem polegającym na samorzutnym rozprzestrzenianiu się składników w danym ośrodku (gaz, ciecz lub ciało stałe). Czynnikiem warunkującym przebieg tego procesu jest działanie siły zewnętrznej, tak zwanego bodźca termodynamicznego. Bodźcami termodynamicznymi nazywamy różnice pewnych wielkości fizycznych takich jak ciśnienie p , temperatura T , ciepło q . W najprostszym przypadku może to być różnica (gradient) stężenia, czyli wielkość opisująca zmiany stężenia w przestrzeni.

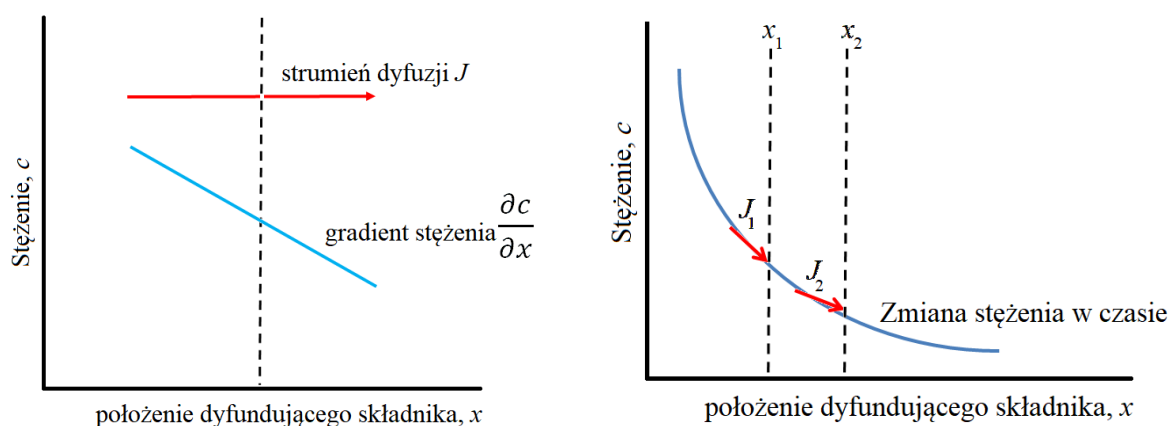
$$grad = \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\partial c}{\partial y} + \frac{\partial c}{\partial z} \quad (M6-1)$$

Konsekwencją zjawiska dyfuzji jest wyrównanie stężenia dyfundującego składnika w całej objętości układu. Na przebieg tego procesu – mechanizm, ma wpływ wiele czynników tj. temperatura, ciśnienie, lepkość itd.

Matematyczną reprezentacją procesu dyfuzji są dwa równania opisujące rozprzestrzenianie się składnika w dyfundującego w przestrzeni tzw. Prawa Ficka. Pierwsze prawo definiuje strumień dyfuzji i stosuje się w przypadku, gdy stężenie składnika dyfundującego jest niezmiennie w czasie (Rysunek M6-1a). Zgodnie z tym prawem strumień dyfundującego składnika jest proporcjonalny do gradientu stężenia. Dla układu jednowymiarowego (rozpatrujemy tylko oś x) matematycznie możemy przedstawić to następująco:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (M6-2)$$

gdzie J [mol/m²s] to jest strumień dyfuzji, a D [m²/s] to współczynnik dyfuzji.



Rysunek M6-1 a) profil dyfuzji dla I prawa Ficka b) profil dyfuzji dla II prawa Ficka

Współczynnik dyfuzji zależy od ośrodka w którym dyfuzja przebiega mianowicie dla układów gazowych będzie charakteryzował się największą wartością, gdyż tam

oddziaływania między cząsteczkowe są najslabsze. W cieczach oraz w ciałach stałych współczynniki dyfuzji przyjmują wartości najmniejsze z uwagi silne oddziaływania międzycząsteczkowe.

Drugie prawo Ficka opisuje proces dyfuzji w którym zarówno strumień jaki i stężenie zmieniają się w czasie (Rysunek M6-1b).

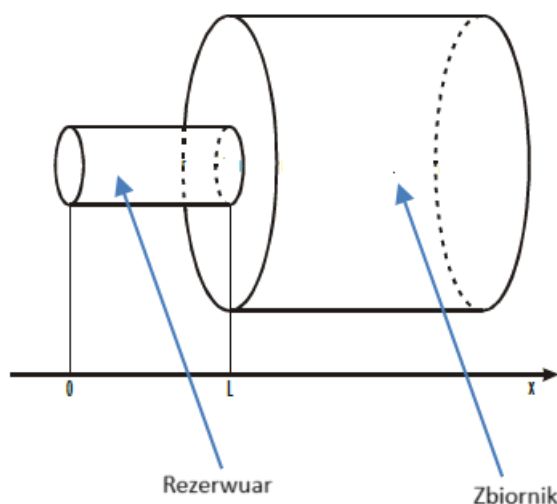
$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (M6-3)$$

lub w równoważnej formie dla układu 1d

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (M6-4)$$

Rozwiązaniem tego równania różniczkowego jest wyrażenie opisujące stężenie danego składnika jako funkcję współrzędnych czasu t i przestrzeni x .

Wykonanie ćwiczenia.



Rysunek M6-2 Schemat układu do badania procesu dyfuzji

Układ (Rysunek M6-2) składa się z zasobnika o znanym początkowym stężeniu elektrolitu c_0 (które jest stałe w całej objętości rezerwuaru) oraz zbiornika (odbieralnika) do którego będzie dyfundować badany roztwór. Stężenie w odbieralniku będzie się zmieniać w czasie (oznaczymy je jako c_t). Równanie opisujące przyrost stężenia w odbieralniku, a współczynnikiem dyfuzji oraz czasem procesu ma następującą finalną postać (M6-1):

$$\frac{c_t}{c_0} = \frac{2A}{V_z} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (M6-5)$$

gdzie A to przekrój poprzeczny zasobnika, a V_z to objętość odbieralnika.

W ćwiczeniu dyfundującym układem jest tiamina (witamina B1), sposobem obserwacji zmian stężenia w rezerwuarze będzie pomiar przewodnictwa jonowego. Równanie (M6-5) po uwzględnieniu tego faktu oraz przyjęciu założenia, że $G_t \sim c_t$ oraz $G_0 \sim c_0$, gdzie

G_t to przewodnictwo po czasie równym t , a G_0 to przewodnictwo początkowe można przekształcić do postaci

$$\frac{G_t}{G_0} = \frac{2A}{V_z} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (M6-6)$$

Często procesowi dyfuzji towarzyszy konwekcja. Konwekcją jednym z mechanizmów przekazywania ciepła w układzie i w odróżnieniu do dyfuzji występuje tylko w gazach i cieczach. W wykonywanym ćwiczeniu badana ciecz zawarta jest w żelu, co zapobiega ruchom konwekcyjnym.

- W zlewce rozpuść ok 1.4g tiaminy dodając 50cm³ wody.
- Pobierz 5cm³ (V_1) przygotowanego roztworu (c_0) i przenieś do kolby miarowej na 250 cm³ (V_2) i uzupełnij wodą do kreski.
- Zmierz przewodnictwo rozcieńczonego roztworu G_0
- Zagotuj pozostałą część (45cm³) początkowego roztworu
- Dodaj i rozpuść 1g agaru
- Zmierz dokładni wewnętrzną średnicę cylindra (d) a następnie umieść tam przygotowany roztwór tiaminy + agaru i pozostaw do ostygnięcia, a następnie zewnętrzne ścianki cylindra opłukujemy wodą i osuszamy bibułą.
- Wypełniony żelem cylinder mocujemy pionowo, do góry dnem, nad zlewką ustawioną na mieszadle magnetycznym, do której wcześniej wlało 150 cm³ (V_z) wody destylowanej.
- Następnie zanurzamy otwarty koniec cylindra w wodzie i rozpoczynamy mierzenie czasu. Należy zwrócić uwagę, aby odległość między cylindrem a dnem zlewki wynosiła co najmniej 2 cm, w celu zapewnienia należytego mieszania roztworu. W odpowiednich odstępach czasu (najlepiej po upływie 1, 2, 5, 10, 20, 30, 40, 55, 70 i 90 min) mierzymy przewodności G_t cieczy w zlewce.
- Otrzymane wyniki zestawiamy w Tabeli M6-1.

Wiedząc, że $A = \pi(d/2)^2$ oraz uwzględniając objętości V_1 oraz V_2 równanie (M6-6) przyjmuje postać

$$\frac{G_t}{G_0} = \frac{d^2 V_2}{2 V_1 V_z} \sqrt{\pi D t} \quad (M6-7)$$

Tabela M6-1. Wyniki

t	$\sqrt{t}$	G_t	D