

## Ćwiczenie 7:

# WYZNACZANIE WSPÓŁCZYNNIKA DYFUZJI W FAZIE GAZOWEJ

## 1. CEL ĆWICZENIA

Celem ćwiczenia jest eksperymentalne wyznaczenie współczynnika dyfuzji wybranej substancji w określonym środowisku gazowym i porównanie uzyskanej wartości z danymi tablicowymi oraz wynikami uzyskanymi na drodze analitycznej.

## 2. WIADOMOŚCI WPROWADZAJĄCE

Dyfuzja jest procesem ruchu masy polegającym na spontanicznym ruchu cząstek danej substancji z miejsca o ich większym stężeniu do miejsca o ich stężeniu mniejszym. Proces ten może zachodzić w środowisku gazowym, ciekłym lub w ciałach stałych.

Dyfuzja może przebiegać w sposób nieustalony lub ustalony, to znaczy, że w trakcie trwania procesu ulegają lub nie ulegają zmianie stężenia składników w kolejnych punktach układu.

Spontaniczny ruch cząstek danego środowiska może dotyczyć tylko jednego jego składnika lub wielu składników równocześnie. W pierwszym przypadku występuje dyfuzja jednoskładnikowa, w drugim z wieloskładnikowa. Kierunek ruchu poszczególnych substancji dyfundujących wskazuje na to czy proces zachodzi jednokierunkowo czy wielokierunkowo.

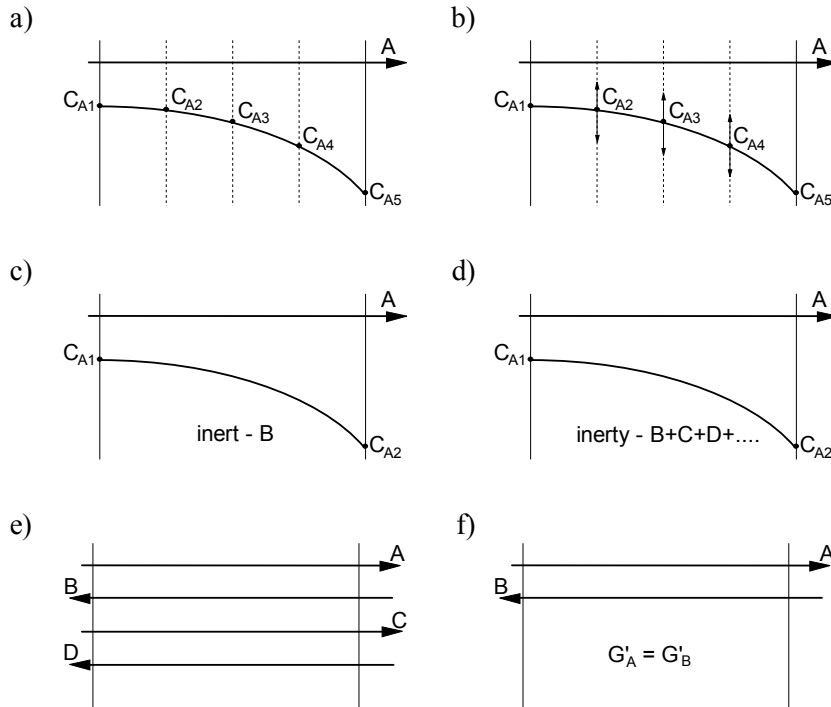
W przypadku ruchu składnika przez składniki nie dyfundujące w danej chwili (wiele lub jeden), mówi się o dyfuzji w obecności inertów.

Jeżeli natomiast dyfundują przeciwkierunkowo dwa składniki, a ich strumienie molowe są jednakowe, to przypadek taki określa się mianem dyfuzji ekwimolarnej.

Opisane powyżej różne przypadki dyfuzji zilustrowano na rys. 1.

Parametrem charakteryzującym zdolność cząstek danej substancji do ich spontanicznego ruchu w określonym środowisku pod wpływem różnicy stężenia

jest współczynnik dyfuzji. Wyróżnia się dwa sposoby określania tego współczynnika:



Rys.1. Przypadki dyfuzji.

a) ustalonej, b) nieustalonej, c) jednego składnika przez inert, d) jednego składnika przez mieszaninę inertów, e) wieloskładnikowej wielokierunkowej, f) ekwimolarnej

- współczynnik kinematyczny dyfuzji, oznaczany często jako  $D_{AB}$ , którego jednostką jest  $m^2/s$ ;
- współczynnik dynamiczny dyfuzji, oznaczany często jako  $\delta_{AB}$  lub  $\delta'_{AB}$ , a wyrażany odpowiednio w  $kg/(m \cdot s)$  lub  $kmol/(m \cdot s)$ .

Dla obliczeń praktycznych może być stosowany zarówno współczynnik kinematyczny, jak i dynamiczny. W literaturze znajduje się co prawda więcej danych odnoszących się do  $D_{AB}$ , ale w razie potrzeby mogą być one szybko i łatwo przeliczone na  $\delta_{AB}$  lub  $\delta'_{AB}$ . Większość równań matematycznych opisujących przebieg procesów wymiany masy, zawiera bowiem współczynniki dynamiczne. Określenie „kinematyczny” i „dynamiczny” współczynnik dyfuzji wynika jedynie z analogii jednostek tych wielkości w stosunku do jednostek

„kinematycznego” i „dynamicznego” współczynnika lepkości. Indeksy w oznaczeniach współczynnika dyfuzji odnoszą się do: pierwszy - do substancji dyfundującej, drugi - do środowiska w którym dyfuzja zachodzi. I tak dla przykładu oznaczenie  $D_{AB}$  dotyczy: kinematycznego współczynnika dyfuzji składnika A dyfundującego przez składnik B.

W odniesieniu do dyfuzji w fazie gazowej, związek pomiędzy współczynnikiem dynamicznym a kinematycznym dyfuzji wyrazić można w postaci zależności

$$\delta'_{AB} = D_{AB} C' , \quad (1)$$

gdzie:  $\delta'_{AB}$  - dynamiczny molowy współczynnik dyfuzji, kmol/(m·s);

$D_{AB}$  - kinematyczny współczynnik dyfuzji, m<sup>2</sup>/s;

$C'$  - suma koncentracji molowych wszystkich składników mieszaniny gazowej, równa co do wartości odwrotności objętości molowej gazu w warunkach przebiegu procesu, kmol/m<sup>3</sup>.

$$C' = \sum_i C'_i = v_m^{-1} , \quad (2)$$

gdzie:  $C'_i$  - koncentracja i-tego składnika, kmol i/m<sup>3</sup>;

$v_m$  - objętość molowa gazu, m<sup>3</sup>/kmol.

Znajomość wartości dynamicznego współczynnika dyfuzji wyrażonego molowo, umożliwia wyznaczenie współczynnika wyrażonego w kilogramach masy, przy czym obowiązuje tutaj zależność

$$\delta_{AB} = \delta'_{AB} M_A \quad (3)$$

zaś  $M_A$  oznacza masę molową składnika dyfundującego.

Teoria kinetyczna gazów przyjmuje, że

$$D_{AB} = D_{BA} , \quad (4)$$

a zatem kinematyczny współczynnik dyfuzji zależy od natury pewnej pary składników, a nie od tego który z nich dyfunduje. Wobec stałości objętości molowej gazów (dowolnych) w danych warunkach, można zapisać również, że

$$D_{AB} C' = D_{BA} C' , \quad (5)$$

a zatem

$$\delta'_{AB} = \delta'_{BA} . \quad (6)$$

Ponieważ jednak, dynamiczny masowy współczynnik dyfuzji składnika A

$$\delta_{AB} = \delta'_{AB} M_A , \quad (7)$$

a składnika B

$$\delta_{BA} = \delta'_{AB} M_B = \delta'_{BA} M_B, \quad (8)$$

to

$$\delta_{AB} \neq \delta_{BA}. \quad (9)$$

Często zachodzi potrzeba wyznaczenia współczynnika dyfuzji danej substancji przez mieszaninę różnych składników. Stosuje się wtedy zależności

$$D_{AM} = \frac{1 - y_A}{\frac{y_B}{D_{AB}} + \frac{y_C}{D_{AC}} + \dots + \frac{y_N}{D_{AN}}}, \quad (10)$$

lub

$$\delta'_{AM} = \frac{1 - y_A}{\frac{y_B}{\delta'_{AB}} + \frac{y_C}{\delta'_{AC}} + \dots + \frac{y_N}{\delta'_{AN}}}, \quad (11)$$

gdzie indeks M oznacza mieszaninę, a indeksy A, B, C, ..., N - kolejne składniki tej mieszaniny.

Wartość współczynników dyfuzji dla danego układu składników, zależy od temperatury i ciśnienia pod którymi przebiega proces. Zwiększenie temperatury powoduje zwiększenie współczynnika dyfuzji, a zatem ułatwia przebieg procesu. Natomiast zwiększenie ciśnienia w fazie gazowej zmniejsza wartość współczynnika dyfuzji, co wynika ze zwiększenia gęstości gazu, czyli liczby cząsteczek zawartych w określonej objętości. Niekiedy dane ilościowe dotyczące współczynnika dyfuzji znaleźć można w literaturze, np. [1]. Ponieważ jednak ich wartość jest zależna od natury określonej pary składników, liczba możliwych kombinacji jest ogromna. Z tego względu często zachodzi potrzeba wyznaczania współczynnika dyfuzji na drodze rachunkowej. Jedną z proponowanych w literaturze metod ujmuje równanie

$$D_{AB} = 0,01858 \frac{T^{3/2}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega} \sqrt{\frac{M_A + M_B}{M_A M_B}}, \quad (12)$$

gdzie: T - temperatura w skali bezwzględnej, K;  
P - ciśnienie bezwzględne, Pa;  
 $M_A, M_B$  - masa molowa składników układu, kg/kmol;

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \text{ - średnia wartość stałych } \sigma \text{ ;}$$

$\Omega$  - wartość funkcji wyznaczona na podstawie znajomości równania

$$T \left( \frac{k}{\varepsilon} \right)_{AB} = T \sqrt{ \left( \frac{k}{\varepsilon} \right)_A \left( \frac{k}{\varepsilon} \right)_B } \quad (13)$$

Wartości stałych  $\sigma$  i  $(k/\varepsilon)$  dla określonych substancji podaje literatura, np.[1]. W tabeli 1 podano te wartości dla kilku, przykładowo wybranych, płynów.

Tabela 1

Wartości stałych  $\sigma$  i  $(k/\varepsilon)$  dla wybranych substancji

Substancja	$\sigma$	$(k/\varepsilon)$
Powietrze	4,221	1/185
Woda	2,649	1/356
Benzen	4,268	1/520
Etanol	4,455	1/391
Metanol	3,585	1/507
Azot	3,681	1/91,5
Dwutlenek węgla	3,996	1/190
Czterochlorek węgla	5,881	1/327

Wartość  $\Omega$ , przy znajomości wartości funkcji opisanej równaniem (13), można odczytać z tabel zawartych w literaturze, np. [1].

Korzystając ze współczynników dyfuzji zawartych w literaturze, a podawanych dla określonych warunków temperatury i ciśnienia, niekiedy zachodzi potrzeba przeliczenia ich na warunki inne, odpowiadające parametrom rozważanego procesu rzeczywistego. Wpływ temperatury na wartość współczynnika dyfuzji w fazie gazowej może być ujęty w formie zależności

$$\left( \delta'_{AB} \right)_T = \left( \delta'_{AB} \right)_{T_0} \sqrt{ \frac{T}{T_0} } , \quad (14)$$

gdzie:  $\left( \delta'_{AB} \right)_T$  - współczynnik dyfuzji dla temperatury aktualnej T;

$\left( \delta'_{AB} \right)_{T_0}$  - współczynnik dyfuzji znany dla temperatury  $T_0$ .

### 3. OPIS STANOWISKA POMIAROWEGO

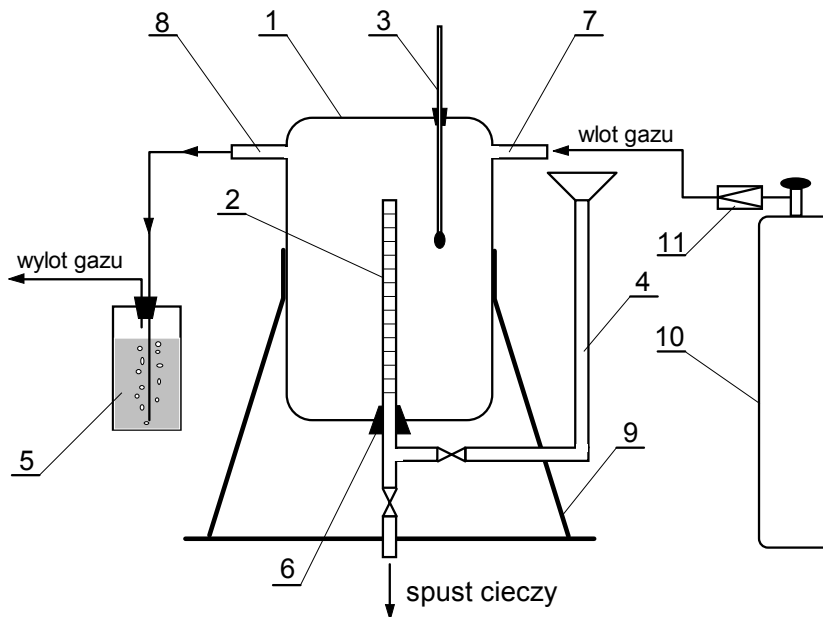
Dla eksperymentalnego wyznaczenia współczynnika dyfuzji określonej substancji w danej fazie gazowej, wykorzystywany jest w opisywanym ćwiczeniu przyrząd przedstawiony schematycznie na rys.2.

Składa się on ze szklanego naczynia (1), w którym umieszczono uszczelnioną korkiem (6) rurkę szklaną zaopatrzoną w podziałkę objętości. Do rurki tej

wprowadzona jest poprzez układ (4) ciekła substancja dla której ma być wyznaczany współczynnik dyfuzji. W trakcie pomiaru, przez naczynie (1) przepływa gaz, wprowadzany króćcem (7) i wyprowadzany króćcem (8). Gaz ten, pobierany z butli gazowej (10) poprzez reduktor ciśnienia (11), stanowi środowisko w którym zachodzi dyfuzja par cieczy zawartej w rurce (2). Termometr (3) służy do określania temperatury procesu. Ponieważ w trakcie pomiaru prędkość (a tym samym strumień) gazu przepływającego przez aparat powinny być stosunkowo niewielkie, na wypływie gazu z naczynia (1) zamontowano płuczkę wodną (5) stanowiącą wskaźnik intensywności przepływu. Cały przyrząd umieszczony jest na statywie (9).

Istota pomiaru współczynnika dyfuzji tym przyrządem sprowadza się do analizy procesu dyfuzji zachodzącego w warstwie gazu wypełniającego częściowo wnętrze rurki (2), przy czym konieczne staje się poczynienie pewnych założeń, a mianowicie:

- gaz we wnętrzu rurki jest w absolutnym bezruchu;
- temperatura i ciśnienie gazu w naczyniu (1) są wartościami stałymi;
- ze względu na ciągły przepływ gazu przez naczynie oraz niewielki strumień dyfundującej masy, stężenie par cieczy dyfundującej w gazie poza wnętrzem rurki jest przybliżeniu równe zero.



Rys.2. Schemat przyrządu do wyznaczenia współczynnika dyfuzji w fazie gazowej

1 - naczynie szklane, 2 - rurka szklana z podziałką objętości, 3 - termometr, 4 - układ napełniania rurki cieczą, 5 - wskaźnik przepływu gazu, 6 - korek gumowy, 7 - króciec wlotowy gazu, 8 - króciec wylotowy gazu, 9 - statyw, 10 - butla gazowa, 11 - reduktor ciśnienia

Matematyczny opis przebiegu procesu dyfuzji przez warstwę gazu we wnętrzu rurki, można przedstawić (zgodnie z oznaczeniami na rys.3) w sposób następujący

Gęstość strumienia molowego, wynikająca z ubytku określonej ilości substancji dyfundującej w elementarnym czasie

$$N'_A = \frac{dn_A}{F d\tau} = \frac{dV_A \rho_A}{M_A F d\tau} = \frac{dh F \rho_A}{M_A F d\tau} = \frac{\rho_A}{M_A} \frac{dh}{d\tau} \quad (15)$$

gdzie:  $N'_A$  - gęstość strumienia molowego substancji dyfundującej, kmol/(m<sup>2</sup>·s);

$F$  - pole przekroju poprzecznego warstwy gazu w rurce, m<sup>2</sup>;

$M_A$  - masa molowa substancji dyfundującej, kg/kmol;

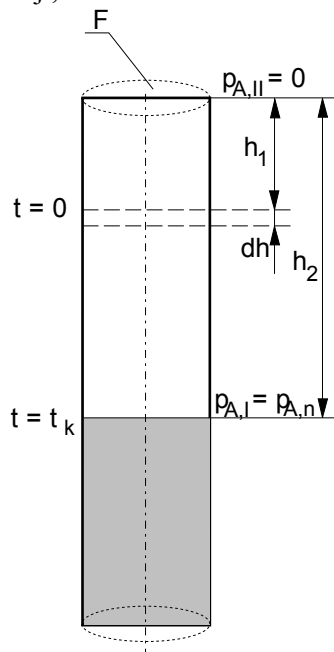
$V_A$  - objętość substancji dyfundującej, m<sup>3</sup>;

$h$  - droga dyfuzji (wysokość warstwy gazu w rurce), m;

$n_A$  - liczba moli substancji dyfundującej, kmol;

$\rho_A$  - gęstość substancji dyfundującej, kg/m<sup>3</sup>;

$\tau$  - czas trwania dyfuzji, s.



Rys. 3. Schemat procesu dyfuzji zachodzącej w gazie we wnętrzu rurki pomiarowej.

Zakładając przebieg procesu jako dyfuzję jednego składnika przez drugi inertny i wyrażając stężenia fazy gazowej za pomocą ciśnienia cząstkowego, równanie dyfuzji zapisać można w postaci

$$N'_A = \frac{\delta'_{AB}}{h} \ln \frac{P - p_{AII}}{P - p_{AI}} \quad (16)$$

gdzie:  $N'_A$  - gęstość strumienia masy dyfundującej, kmol/(m<sup>2</sup>·s);  
 $\delta'_{AB}$  - dynamiczny współczynnik dyfuzji, kmol/(m·s);  
 $h$  - droga dyfuzji (wysokość warstwy gazu w rurce), m;  
 $P$  - ciśnienie panujące w układzie, Pa  
 $p_A$  - ciśnienie cząstkowe składnika A, Pa.

Porównując zależności (14) i (15) otrzymuje się

$$\frac{\rho_A}{M_A} \frac{dh}{d\tau} = \frac{\delta'_{AB}}{h} \ln \frac{P - p_{AII}}{P - p_{AI}} \quad (17)$$

a po rozdzieleniu zmiennych, uporządkowaniu i scałkowaniu w granicach:  $\tau$  od 0 do  $\tau_k$  i  $h$  od  $h_1$  do  $h_2$

$$\delta'_{AB} = \frac{\rho_A}{M_A} \ln \frac{P - p_{AII}}{P - p_{AI}} \frac{h_2^2 - h_1^2}{2 \tau_k} \quad (18)$$

Równanie (18) pozwala na wyznaczenie współczynnika dyfuzji, przy czym przedmiotem pomiarów jest czas trwania dyfuzji oraz początkowa i końcowa objętość gazu w rurce. Ponieważ rurka zaopatrzona jest w podziałkę objętości, a jej średnica jest stała, wysokość części zajętej przez gaz określa prosta zależność

$$h = \frac{4V}{\pi d^2} = 0,09825 V \quad ; \quad m \quad (19)$$

gdzie:  $V$  - objętość rurki zajmowana przez gaz, ml  
 $d$  - średnica wewnętrzna rurki, równa 3,6 mm.

Dla określenia ciśnienia cząstkowego dyfundującej substancji w przekrojach I i II, należy przyjąć, że stężenie składnika dyfundującego u wylotu z rurki jest bliskie zeru ( $p_{AII} \approx 0$ ), a jego stężenie w fazie gazowej na zwierciadle, gdzie



występuje stan równowagi, reprezentuje jego prężność pary nasyconej w danej temperaturze. Prężność pary różnych substancji podaje literatura, np. [1].

#### 4. METODYKA PROWADZENIA POMIARÓW

W celu przeprowadzenia pomiarów dotyczących eksperymentalnego wyznaczenia współczynnika dyfuzji w fazie gazowej, za pomocą przyrządu przedstawionego na rys. 2, należy:

- napęścić rurkę wewnętrzną (2) próbką ciekłej substancji, dla której wyznaczany ma być współczynnik dyfuzji; wykorzystać w tym celu układ napełniania (4);
- odkręcić zawór butli z gazem stanowiącym środowisko dyfuzji i sterując zaworem na reduktorze ciśnienia, wymusić przepływ gazu przez przyrząd w taki sposób, ażeby w płuczce (5) następował przepływ pojedynczych pęcherzyków gazu;
- po odczekaniu ok. 10 minut, zmierzyć termometrem (3) i zanotować temperaturę panującą w przyrządzie oraz objętość rurki zajmowaną przez gaz;
- uruchomić stoperem pomiar czasu trwania dyfuzji;
- po upływie ok. 1 godziny, a tym samym po istotnej zmianie objętości cieczy w rurce pomiarowej, zatrzymać pomiar czasu i odczytać powtórnie objętość rurki zajmowaną przez gaz;
- wyniki pomiarów i obliczeń zanotować w tabeli;

Wyznaczanie współczynnika dyfuzji w fazie gazowej				
Substancja dyfundująca: .....				
Gaz inertny: .....				
Temperatura w przyrządzie, T = ..... K				
Ciśnienie w przyrządzie, P = ..... Pa				
Gęstość substancji dyfundującej, $\rho_A = \dots\dots\dots$ kg/m <sup>3</sup>				
Masa molowa substancji dyfundującej, $M_A = \dots\dots\dots$ kg/kmol				
Początkowa warstwa gazu w rurce wewnętrznej		Końcowa warstwa gazu w rurce wewnętrznej		Czas trwania dyfuzji
$V_1$	$h_1$	$V_2$	$h_2$	$\tau$
ml	m	ml	m	s

- g) po zakończeniu pomiarów, wykorzystując układ napelniania (4), spuścić pozostałą w rurce próbkę cieczy i zamknąć dopływ gazu do przyrządu.

## 5. ZAKRES OPRACOWANIA WYNIKÓW

1. Na podstawie równania (18) wyznaczyć należy eksperymentalną wartość współczynnika dyfuzji.
2. Wyrazić uzyskane wartości współczynnika dyfuzji jako  $\delta'_{AB}$ ,  $\delta_{AB}$  i  $D_{AB}$ .
3. Określić wartość współczynnika dyfuzji na drodze rachunkowej, wykorzystując równanie (12).
4. Porównać uzyskane wartości współczynnika dyfuzji badanej substancji w danym środowisku z danymi tablicowymi, np. praca [1].
5. Podać wnioski z przeprowadzonego ćwiczenia.

## 6. LITERATURA UZUPEŁNIAJĄCA

- [1] TRONIEWSKI L. i inni: Tablice do obliczeń procesowych, skrypt PO, nr 189, 1996
- [2] TRONIEWSKI L.: Hoblerowskie ujęcie ruchu masy, skrypt PO, nr 184, 1996

## 7. TEMATYKA ZAGADNIENÍ KONTROLNYCH

1. Mechanizm ruchu masy przez dyfuzję.
2. Przypadki dyfuzji w fazie gazowej.
3. Sposoby wyrażania współczynników dyfuzji.
4. Zależność współczynnika dyfuzji od parametrów procesowych.
5. Analogia ruchu masy przez dyfuzję i ruchu ciepła przez przewodzenie.