

funkcijama

$$\begin{aligned} y_1 &= f_1(x_1, \dots, x_n) \\ &\dots\dots\dots \\ y_n &= f_n(x_1, \dots, x_n). \end{aligned} \quad (1)$$

Veoma je važno pitanje da li u nekoj okolini V tačke $y^0 = f(x^0)$ postoji *inverzno* ili *obratno* preslikavanje $g: V \rightarrow R^n$, tj. takvo jednoznačno preslikavanje da su složena preslikavanja $f \circ g$ i $g \circ f$ identička preslikavanja. Teorem o inverziji preslikavanja daje nuždan i dovoljan uvjet za egzistenciju diferencijabilnog inverznog preslikavanja g u slučaju kada je f neprekidno diferencijabilno preslikavanje, tj. preslikavanje klase C^1 . Uvjet se sastoji u tome da je diferencijal df regularno linearno preslikavanje; drugim riječima, da je Jacobijeva matrica $\frac{\partial(f_1, \dots, f_n)}{\partial(x_1, \dots, x_n)}$ regularna, odnosno da je Jacobijeva determinanta različita od 0. U slučaju funkcija od jedne varijable je $n = 1$, pa se ovaj uvjet svodi na zahtjev da je derivacija $f'(x) \neq 0$.

Kako je $f \circ g$ identitet, a diferencijal identiteta je opet identitet, to se nalazi da je $(df) \circ (dg) = d(f \circ g)$ identitet, što pokazuje da je dg inverzno preslikavanje od df . Prema tome, Jacobijeva matrica za g dobije se kao inverzna matrica Jacobijeve matrice za f . Ako je preslikavanje f klase C^r , C^∞ ili C^ω , može se dokazati da je tada i inverzno preslikavanje g iste klase C^r , C^∞ , odnosno C^ω .

Za funkcije (1) kaže se da su *funkcijski zavisne* ako postoji funkcija $h(y_1, \dots, y_n)$ koja nije identički jednaka 0, a takva je da je $h \circ f = 0$, tj. da je $h(f_1(x_1, \dots, x_n), \dots, f_n(x_1, \dots, x_n)) = 0$, za sve $x \in (x_1, \dots, x_n)$. Na osnovu teorema o inverziji nalazi se nuždan i dovoljan uvjet za zavisnost funkcija $f_i(x)$, $i = 1, \dots, n$, koji se sastoji u iščezavanju determinante matrice

$$\frac{\partial(f_1, \dots, f_n)}{\partial(x_1, \dots, x_n)}.$$

Teorem o inverziji preslikavanja igra važnu ulogu i pri proučavanju *implicitno zadanih funkcija*. Neka su

$$\begin{aligned} z_1 &= f_1(x_1, \dots, x_n, y_1, \dots, y_m) \\ &\dots\dots\dots \\ z_m &= f_m(x_1, \dots, x_n, y_1, \dots, y_m) \end{aligned} \quad (2)$$

realne funkcije koje definiraju preslikavanje $f: U \rightarrow R^m$, $z = f(x, y)$, gdje je U otvoren skup iz R^{n+m} . Ako je f klase C^1 , ako prevodi neku tačku $(x^0, y^0) = (x_1^0, \dots, x_n^0, y_1^0, \dots, y_m^0) \in U$ u tačku $0 = (0, \dots, 0) \in R^m$, i ako je determinanta Jacobijeve matrice $\frac{\partial(f_1, \dots, f_m)}{\partial(y_1, \dots, y_m)}$ različita od 0 u tački (x^0, y^0) , onda postoje okoline $U' \subseteq R^n$ oko x^0 i $V \subseteq R^m$ oko y^0 takve da postoji jednoznačno određeno preslikavanje $h: U' \rightarrow V$ sa svojstvom da je $h(x^0) = y^0$ i da je

$$f(x, h(x)) = 0, \text{ za sve } x \in U'. \quad (3)$$

Preslikavanje h je pri tome neprekidno diferencijabilno, tj. klase C^1 . Ako je f klase C^r , C^∞ ili C^ω , onda je i h odgovarajuće klase.

Diferencijal preslikavanja h kao i parcijalne derivacije od h lako se odrede iz (3). Zaista, formula (3) napisana u koordinatama glasi

$$f_i(x_1, \dots, x_n, h_1(x_1, \dots, x_n), \dots, h_m(x_1, \dots, x_n)) = 0, \quad (4)$$

$$i = 1, \dots, m.$$

Deriviranjem npr. po x_j dobiva se

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_1}{\partial x_j} + \frac{\partial f_1}{\partial y_1} \frac{\partial h_1}{\partial x_j} + \dots + \frac{\partial f_1}{\partial y_m} \frac{\partial h_m}{\partial x_j} &= 0, \\ \dots\dots\dots \\ \frac{\partial f_m}{\partial x_j} + \frac{\partial f_m}{\partial y_1} \frac{\partial h_1}{\partial x_j} + \dots + \frac{\partial f_m}{\partial y_m} \frac{\partial h_m}{\partial x_j} &= 0. \end{aligned} \quad (5)$$

Rješavanjem ovog linearnog sistema po nepoznicama $\frac{\partial h_i}{\partial x_j}$, $i = 1, \dots, m$, dobiju se vrijednosti za parcijalne derivacije. Kako je determinanta sustava upravo Jacobijeva determinanta, koja je po pretpostavci $\neq 0$, to se sistem (5) može riješiti npr. po Cramerovom pravilu (v. *Aritmetika i algebra*). O preslikavanjima dobivenim na opisani način govori se kao o *implicitno zadanim preslikavanjima*, odnosno funkcijama.

Neka su npr. zadane funkcije

$$\begin{aligned} z_1 &= x_1^2 + x_2^2 + y_1^2 y_2 \\ z_2 &= x_1^2 x_2 + y_1^2 + y_2^2 - 4. \end{aligned} \quad (6)$$

Lako se provjeri da se z_1 i z_2 poništavaju u tački $(x_1^0, x_2^0, y_1^0, y_2^0) = (1, -1, 1, -2)$. Determinanta Jacobija ima vrijednost 14 u toj tački. Zato postoje diferencijabilne funkcije $y_1 = y_1(x_1, x_2)$ i $y_2 = y_2(x_1, x_2)$ u okolini tačke $(1, -1)$ takve da je

$$\begin{aligned} x_1^2 + x_2^2 + y_1^2 y_2 &= 0 \\ x_1^2 x_2 + y_1^2 + y_2^2 - 4 &= 0. \end{aligned} \quad (7)$$

Da se dobije npr. $\frac{\partial y_1}{\partial x_1}$ u tački $(1, -1)$ derivira se sistem (7) po x_1 , shvaćajući y_1 i y_2 kao funkcije od x_1 i x_2 . Dobiva se linearni sistem

$$\begin{aligned} 2x_1 + 2y_1 y_2 \frac{\partial y_1}{\partial x_1} + y_1^2 \frac{\partial y_2}{\partial x_1} &= 0 \\ x_1 x_2 + y_1 \frac{\partial y_1}{\partial x_1} + y_2 \frac{\partial y_2}{\partial x_1} &= 0, \end{aligned}$$

odnosno nakon uvrštavanja vrijednosti za x_1, x_2, y_1, y_2

$$\begin{aligned} 2 - 4 \frac{\partial y_1}{\partial x_1} + \frac{\partial y_2}{\partial x_1} &= 0 \\ -1 + \frac{\partial y_1}{\partial x_1} - 2 \frac{\partial y_2}{\partial x_1} &= 0. \end{aligned}$$

Iz ovog sistema se lako izračuna da je $\frac{\partial y_1}{\partial x_1}(1, -1) = \frac{3}{7}$.

LIT.: a) Domaća djela: R. Kašanin, Viša matematika, Beograd 1949. — Ž. Marković, Uvod u višu analizu I i II dio, Zagreb 1945 i 1952. — Đ. Kurepa, Teorija skupova, Zagreb 1951. — T. Pejović, Matematička analiza I, II, III, Beograd 1949. — D. Blaniša, Viša matematika I, sv. 1 i 2, Zagreb 1963 i 1965. — Z. Mamuzić, B. Đerasimović i V. Vučković, Osnovi matematičke analize, Beograd 1964.

b) Strana djela: C. H. Hardy, Pure Mathematics, 9. izd., Cambridge 1942. — E. Goursat, Cours d'analyse I, II, 6. izd., Paris 1943. — G. Valiron, Théorie des fonctions, 2. izd., Paris 1948. — A. Duschek, Vorlesungen über höhere Mathematik I, Wien 1949. — N. Bourbaki, Fonctions d'une variable réelle, Paris 1949. — R. Rothe, Höhere Mathematik für Mathematiker, Physiker und Ingenieure, Berlin 1952. — A. Ostrovski, Vorlesungen über Differential- und Integralrechnung I, Basel 1952. — B. И. Смирнов, Курс высшей математики I, Москва 1954. — R. Courant, Vorlesungen über Differential- und Integralrechnung I, II, 3. izd., Berlin 1955. — R. C. Buck, Advanced calculus, New York 1956. — H. K. Nickerson, D. C. Spencer, N. E. Steenrod, Advanced calculus, Princeton 1959. — J. Dieudonné, Foundations of modern analysis, New York 1960. — T. M. Apostol, Calculus I, II, New York 1961. — Г. М. Фихтенгольц, Курс дифференциального и интегрального исчисления I, 5. izd., Москва 1962. — G. F. Simmons, Introduction to topology and modern analysis, New York 1963. — S. Lang, A first course in calculus, Reading, Mass., 1964. — S. Lang, A second course in calculus, Reading, Mass. 1964. — W. Rudin, Principles of mathematical analysis, 2. izd., New York 1964. — W. H. Fleming, Functions of several variables, Reading, Mass. 1965.

S. Mardešić

DIFUZIJA, u širem smislu, migracija jedne vrste čestica materije između drugih čestica. Takav način prelaza materije s jednog mesta na drugo po pravilu je srazmerno spor; stoga je on »usko grlo« mnogih važnih operacija u tehnici, njegova brzina često određuje brzinu kojom se odvija ceo proces. Odatle je razumljiv interes proučavanja difuzije za razumevanje tih tehničkih operacija i za proračunavanje aparature u kojoj se izvode. U nuklearnoj tehnici postale su u poslednje vreme važne neke operacije koje koriste razlike u brzini difuzije za razdvajanje izotopa. I u operacijama koje se služe polupropusnim membranama zakoni difuzije su od bitne važnosti.

Kretanje čestica materije između drugih čestica sa jednog mesta na drugo može da bude prouzrokovano raznim pogonskim silama. Na osnovu kinetičke teorije idealnog gasa poznato je da čestice idealnog gasa koje se nalaze na nekoj temperaturi iznad apsolutne nule poseduju odgovarajuću kinetičku energiju i slobodno se kreću sa podjednakim stepenom verovatnoće u svim pravcima u prostoru unutar sistema kojim su obuhvaćene. Pri svom kretanju čestice se sudaraju; veličina puta što ga pojedina čestica u proseku prevali između dva sudara zove se *srednji slobodni put*; on je manji ili veći u zavisnosti od prečnika čestica i od njihove koncentracije u datom prostoru.

Do pojave difuzije čestica pretežno u nekom određenom pravcu doći će onda kada se na neki način izazove neravnoteža u posmatranom sistemu. Neravnoteža postoji na primer kada je na pojedinim mestima u sistemu koncentracija posmatrane vrste čestica različita. U tom slučaju dolazi do difuzije čestica sa mesta više

koncentracije ka mestu niže koncentracije. Razume se, pri ovom haotičnom kretanju izvestan broj posmatranih čestica ne kreće se od mesta više koncentracije ka mestu niže koncentracije, nego ide u suprotnom pravcu, ali kako na mestu više koncentracije ima više posmatranih čestica nego na mestu niže koncentracije, sa mesta više koncentracije kreće se u jedinici vremena više posmatranih čestica u svim pravcima, pa tako i u pravcu niže koncentracije, nego što ih se u isto vreme sa mesta niže koncentracije kreće u svim pravcima, pa tako i u pravcu mesta više koncentracije. Stoga difuzija, statistički posmatrano, nastaje od mesta više koncentracije ka mestu niže koncentracije ili, egzaktnije rečeno, od mesta višeg hemijskog potencijala ka mestu nižeg hemijskog potencijala, i to se dešava sve dotle dok se potencijali ne izravnaju, tj. dok se koncentracija na oba mesta ne uravnoteži.

Ako je posredi smeša dva gasa, dolazi do difuzije gasova u suprotnim smerovima. Zamislimo na primer da se u jednom sudu koji je pregrađen pregradom sa jedne strane nalaze molekuli A a sa druge molekuli B. Ako se pregrada odstrani, dolazi do difuzije molekula A između molekula B u jednom pravcu a nasuprot ovome dolazi do difuzije molekula B između molekula A. Ovaj proces se odigrava sve dok se kako koncentracija molekula A tako i koncentracija molekula B ne izravna u čitavom sudu. Ovakav tip difuzije poznat je kao *molekularna difuzija*.

Molekularna difuzija je moguća ne samo u zatvorenom sistemu, nestacionarno, kao što je u gornjem primeru dato, već je moguće zamisliti je i u otvorenom sistemu, stacionarno, pod uslovom da se materijalni tokovi molekula A i molekula B dovode u dodir veoma sporo, tako da svojim kretanjem ne narušavaju čisti mehanizam molekularne difuzije između tokova, a zatim se isto tako sporo izvode napolje. Brzina kojom će se molekularna difuzija odigravati može da se izrazi masenim fluksom jedne od komponenata pri molekularnoj difuziji. Taj je fluks srazmeran koncentracijskom gradijentu, prema *prvom Fickovom zakonu*:

$$N_A = -D_{AB} \frac{dc_A}{dx}, \quad (1)$$

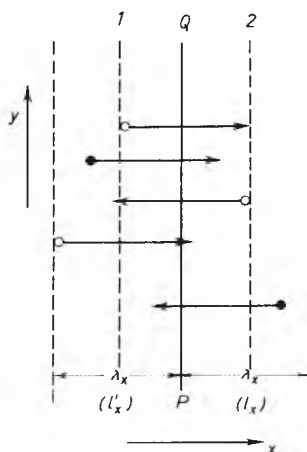
gde je N_A maseni fluks komponente A (obično izražen brojem molova koji za jedinično vreme prolazi kroz jedinicu površine normalno na pravac difuzije), D_{AB} koeficijent difuzije, u ovom slučaju zajednički za molekule A i B, za idealne uslove nezavisan od koncentracije; c_A koncentracija komponente A; x rastojanje u pravcu difuzije. Iz jedn. (1) izlazi da je dimenzija $[D] = L^2/T$. Negativni je predznak sa desne strane jednačine jer difuzija nastupa u negativnom smeru koncentracijskog gradijenta.

Difuzija molekula može da nastane pod dejstvom još raznih drugih pogonskih sila. Tako, na primer, ako postoji temperaturna razlika u nekom homogenom binarnom sistemu u kome ne postoji gradijent koncentracije, doći će do migracije težih molekula prema hladnijem mestu a lakših molekula prema toplijem. Ovaj fenomen termodifuzije poznat je kao Soretov efekat. Ovaj efekat je znatno slabiji od molekularne difuzije te je stoga od malog značaja za operacije prenošenja mase; koristi se za razdvajanje izotopa. Fenomen difuzije može da nastane i pod dejstvom razlike pritiska. Tako, na primer, ako se binarni rastvor stavi u ultracentrifugu, molekuli lakše komponente kretaće se prema mestu nižeg pritiska, dakle prema osi obrtnog cilindra, a molekuli teže komponente ka mestu višeg pritiska, tj. zidovima cilindra. Difuzija može da nastane i pod dejstvom neke druge spoljne sile ako ona deluje različitim intenzitetom na pojedine sastojke u posmatranom fluidu. Tako, na primer, u rastvoru elektrolita stavljenom u električno polje doći će do migracije jona prema odgovarajućim elektrodama. Ovakav tip difuzije poznat je kao prinudna difuzija. Konačno da se spomene i difuzija koja za tehničku praksu svakako ima veliki značaj: vrtložna difuzija koja nastaje usled mešanja ili strujanja fluida. Zanimljivo je zapaziti da molekularna i vrtložna difuzija deluju u pravcu izjednačavanja koncentracija unutar posmatrane mase fluida, a termodifuzija, difuzija zbog razlike pritiska i prinudna difuzija deluju u pravcu razdvajanja komponenta posmatranog fluida i stvaranju unutar njega koncentracijske razlike. Sa tehničke tačke gledišta, upravo sa tačke gledišta tzv. difuzionih operacija hemijskog inženjerstva (rektifikacije, adsorpcije, apsorpcije, ekstrakcije, kristalizacije, sušenja itd.), bitnu ulogu ima molekularna i vrtložna difuzija, te će stoga ove dve vrste difuzije biti u ovom članku detaljnije razmatrane.

MOLEKULARNA DIFUZIJA

Do molekularne difuzije može da dođe u sva tri agregatna stanja: gasovitom, tečnom i čvrstom. Kako postoji strukturalna razlika između agregatnih stanja, to se i mehanizam molekularne difuzije u svakome od njih različito obrazlaže. Za tehniku je od većeg značaja molekularna difuzija u fluidima (gasovima i tečnostima) od molekularne difuzije u čvrstim telima.

Molekularna difuzija u gasovima. U nekoj binarnoj smeši gasova A i B u kojoj molekuli imaju istu masu, veličinu i srednju brzinu i u kojoj vlada konstantan ukupni pritisak, može da se



Sl. 1

zamisli jedna ravan PQ jedinične površine kroz koju molekuli A i B difunduju (sl. 1). Brzine kretanja molekula A i B koji se slobodno kreću u svim pravcima mogu da se po paralelogramu brzina razlože na komponente od kojih je jedna u pozitivnom ili negativnom smeru pravca x u kome se difuzija posmatra, a koji je normalan na ravan PQ . Ako je srednji slobodni put molekula u tom pravcu λ_x , mogu se sa jedne i druge strane ravni PQ da uoče dve zone 1 i 2, svaka širine λ_x . Molekuli se kreću u pravcu x srednjom brzinom \bar{w}_x . Od ukupnog broja molekula, pod ovim uslovima, u svakoj zoni, polovina će da prođe kroz ravan

PQ , a polovina će otići u suprotnom pravcu. Neka je u ravni PQ koncentracija komponente A (broj molova u jedinici zapremine) ravna c_A . Ako koncentracije u zonama nisu iste, postojaće koncentracijski gradijent $\frac{dc_A}{dx}$; pretpostavlja li se (radi jednostavnosti) da je

pad odn. porast koncentracije u pravcu x linearan, srednja će koncentracija komponente A u jednoj zoni biti $\left(c_A - \frac{\lambda_x}{2} \frac{dc_A}{dx}\right)$

a u drugoj $\left(c_A + \frac{\lambda_x}{2} \frac{dc_A}{dx}\right)$, a broj molova u zonama biće

$\lambda_x \left(c_A \pm \frac{\lambda_x}{2} \frac{dc_A}{dx}\right)$. Kako se molekuli kreću srednjom brzinom \bar{w}_x , a prelaze put λ_x , to će vreme za koje se izvrši razmena molekula kroz površinu PQ biti $\frac{\lambda_x}{\bar{w}_x}$. Prema tome, neto ukupan broj

molova komponente A koji prođe kroz jediničnu površinu PQ čistom molekularnom difuzijom za jedinično vreme biće:

$$N_A = \frac{\lambda_x}{2} \left[\left(c_A - \frac{\lambda_x}{2} \frac{dc_A}{dx}\right) - \left(c_A + \frac{\lambda_x}{2} \frac{dc_A}{dx}\right) \right] \frac{\lambda_x}{\bar{w}_x}$$

odnosno,

$$N_A = -\frac{\bar{w}_x \lambda_x}{2} \cdot \frac{dc_A}{dx}, \quad (2)$$

\bar{w}_x i λ_x predstavljaju funkcije osobina dotične gasne smeše; kako pokazuje upoređenje jednačina (1) i (2), polovina njihovog proizvoda ravna je koeficijentu difuzije D_{AB} .

Koncentracija u gasnoj smeši često se izražava parcijalnim pritiskom; kako je $c_A = \frac{p_A}{RT}$, prvi Fickov zakon može da se piše i ovako:

$$N_A = -D_{AB} \frac{dp_A}{dx}$$

U nastavku će se razmotriti *stacionarna difuzija dva gasa*. Ovde mogu da nastanu dva slučaja: a) da dođe do stacionarne suprotnostrujne ekvimolarne difuzije gasa A i gasa B, i b) da jedan gas praktično miruje dok drugi difunduje kroz njega. Prvi slučaj nastaje obično kad se dva gasa dovedu u dodir pa se omogućuje njihova uzajamna difuzija. Može da nastane i kada je gasna

smeša u dodiru sa tečnom fazom ali tako da pri tome postoji ravnopravna razmena obe vrste gasa sa tečnošću, kao što je to slučaj kod rektifikacije. Naime, kod rektifikacije binarne smeše obe komponente A i B nalaze se i u tečnosti i u gasu. Pod adijabat-skim uslovima i pod pretpostavkom da je molarna toplota isparavanja obe komponente smeše jednaka, koliko molekula jedne komponente pređe iz pare u tečnost toliko će molekula druge komponente da pređe iz tečnosti u paru. Na taj način difuzija u jednoj fazi (u ovom slučaju posmatrano u gasnoj fazi) biće tipična stacionarna suprotnostrujna ekvimolarna difuzija. Drugi slučaj je moguće praktično ostvariti kod apsorpcije. Iz smeše dva gasa koji se nalaze iznad tečnosti samo se jedan rastvara i apsorbuje u tečnosti. Klasičan primer za ovo je apsorpcija amonijaka u vodi. Iz gasne smeše amonijaka i vazduha iznad vode amonijak se apsorbuje a vazduh ne, te dolazi do njegovog nagomilavanja u graničnoj oblasti prema tečnosti. Na taj način, posmatrano u gasnoj fazi, dolazi do difuzije amonijaka kroz nepokretan vazdušni sloj.

Stacionarna ekvimolarna suprotnostrujna difuzija. Kako je u sistemu gde dolazi do uzajamne molekularne difuzije komponentata A i B pritisak konstantan, tj. $p_A + p_B = P = \text{const.}$, odn. $c_A + c_B = c = \text{const.}$, bilo u kome preseku sistema, moraju difuzioni fluksovi N_A i N_B biti ravni jedan drugome ali suprotnoga znaka (sl. 2 i 3):

$$N_A = -N_B$$

odnosno istovremeno:

$$\frac{dc_A}{dx} = -\frac{dc_B}{dx} \text{ i } \frac{dp_A}{dx} = -\frac{dp_B}{dx}$$

Primenjujući prvi Fickov zakon za obe komponente:

$$N_A = -D_{AB} \frac{dc_A}{dx}$$

$$N_B = -D_{BA} \frac{dc_B}{dx}$$

i upoređujući gornje jednačine zaključuje se:

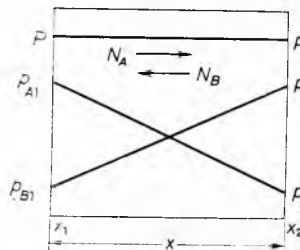
$$D_{AB} = D_{BA} = D,$$

a za komponentu A čija je koncentracija izražena parcijalnim pritiskom:

$$N_A = -\frac{D}{RT} \cdot \frac{dp_A}{dx}$$

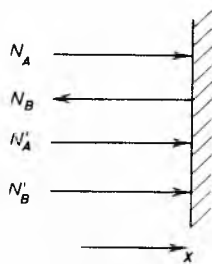
Integrisanjem ove jednačine dobija se

$$N_A = -\frac{D}{RTx}(p_{A1} - p_{A2}) \quad (3)$$



Sl. 3

Stacionarna difuzija jednog gasa kroz nepokretan drugi gas. Od gasne smeše A + B, komponenta A difunduje ka površini faza i prelazi u drugu fazu (sl. 4). Komponenta B koja ne prelazi u drugu fazu, usled povećanja koncentracije, difunduje molekularnom difuzijom u suprotnom pravcu od komponente A. Prelazak komponente A u drugu fazu, odn. fluks N_A , uslovljen je koncentracijskim gradijentom $-dp_A/dx$, koji opet uslovljava, zbog konstantnosti ukupne koncentracije, gradijent dp_B/dx tako da je $\frac{dp_B}{dx} = -\frac{dp_A}{dx}$. Kako je za binarne sisteme $D_{AB} = D_{BA} = D$, to će prema ranijem i u ovom slučaju važiti da je $N_A = -N_B$. Na prvi pogled izgleda da zbog odilaženja komponente A i difuzije komponente B u suprotnom pravcu mora da dođe do pada totalnog pritiska P (odn. ukupne koncentracije) u graničnoj oblasti prema drugoj fazi. Međutim, ovde dolazi do izražaja dopunski mehanizam koji se sastoji u tome da masa gasa pritiče ka granici faza. Ako se ovo pritičanje označi fluksom N' , onda je $N' = N_A + N_B$, gde su N_A' i N_B' pojedinačni fluksovi komponentata A i B koji pritiču iz glavne mase gasa. Neka je u glavnoj masi gasa koncentracija komponente A ravna c_A , a koncentracija kom-



Sl. 4

ponente B ravna c_B . Ako je brzina pritičanja gasa w , onda je $N_A' = c_A w$; $N_B' = c_B w$, odn. $\frac{N_A'}{c_A} = \frac{N_B'}{c_B}$. Ako se koncentracija izrazi

parcijalnim pritiscima p_A i p_B , biće: $N_A' = N_B' \frac{p_A}{p_B}$. Da bi ukupni

pritisak P (ukupna koncentracija) ostao konstantan na svakom mestu u gasu, mora biti ispunjen uslov $N_B' = -N_B$, čime je istovremeno postignuto da gas B praktično miruje. Kako je u ovom slučaju $N_B = \frac{D}{RT} \cdot \frac{dp_B}{dx}$, to je: $N_A' = -\frac{D}{RT} \frac{dp_A}{dx} \cdot \frac{p_A}{p_B}$. Ukupni

fluks komponente A koji u ovom slučaju difunduje, N_{At} , predstavljaće sumu fluksova komponente A molekularnom difuzijom, u klasičnom smislu, i pritičanjem.

$$N_{At} = N_A + N_A' = -\frac{D}{RT} \cdot \frac{dp_A}{dx} + \left(-\frac{D}{RT} \frac{dp_A}{dx} \cdot \frac{p_A}{p_B} \right),$$

odnosno

$$N_{At} = -\frac{D}{RT} \frac{dp_A}{dx} \cdot \frac{P}{p_B} \text{ ili } N_{At} = \frac{D}{RT} \frac{dp_B}{dx} \cdot \frac{P}{p_B}$$

Ovaj izraz poznat je kao Stefanov zakon difuzije. Njegovom integracijom dobija se:

$$N_{At} = \frac{DP}{RTx} \ln \frac{p_{B2}}{p_{B1}}$$

Kako je srednji logaritamski pritisak komponente B:

$$p_{Bm} = \frac{p_{B2} - p_{B1}}{\ln \frac{p_{B2}}{p_{B1}}} \quad (\text{sl. 5}),$$

to je

$$N_{At} = \frac{DP}{RTx p_{Bm}} (p_{B2} - p_{B1})$$

ili, što je isto,

$$N_{At} = \frac{DP}{RTx p_{Bm}} (p_{A1} - p_{A2}) \quad (4)$$

Odavde se zaključuje da je $N_{At} = \text{const.}$, $N_{Bt} = 0$. Upoređujući jednačinu (4) sa jednačinom (3) može da se vidi da se razlikuju samo za faktor $\frac{P}{p_{Bm}}$, koji se ponekad naziva »faktor povlačenja«.

Jedna od klasičnih teorija za molekularnu difuziju u smeši različite koncentracije komponente A i B potiče od Maxwella. Ako se ima u vidu gasovita smeša, pod stacionarnim će uslovima merilo otpora difuziji biti upravo gradijent parcijalnog pritiska

difundujuće komponente A, $\frac{dp_A}{dx}$. Prema Maxwellsu ovaj će otpor

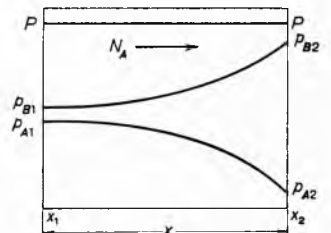
biti srazmeran, s jedne strane, broju molekula komponente A i komponente B i, s druge, razlici brzina jedne i druge komponente u pravcu difuzije: $w_A - w_B$. Kako je broj molekula svakog gasa proporcionalan parcijalnoj molarnoj gustini $\frac{\rho_A}{M_A}$ odn.

$\frac{\rho_B}{M_B}$, otpor difuziji može da se izrazi jednačinom

$$-\frac{dp_A}{dx} = \beta \frac{\rho_A \rho_B}{M_A M_B} (w_A - w_B),$$

gde je β konstanta proporcionalnosti za difuziju komponente A između molekula komponente B. Polazeći od ovog izraza moguće je jednostavnim transformacijama doći takođe do jednačina (3) i (4).

Koeficijent difuzije ili difuzivnost u gasovima. Na osnovu jednačine (2) vidi se da koeficijent difuzije gasova zavisi od srednje brzine molekula i od srednjeg slobodnog puta. U istoj jednačini je pretpostavljeno da su svi molekuli u datoj smeši praktično jednaki, te bi to odgovaralo nekom koeficijentu samodifuzije. Kada se radi o različitim molekulima i kada se na osnovu kinetičke teorije gasova srednji slobodni put izrazi preko molarne zapremine V a brzina molekula preko apsolutne temperature T i molekularne težine M , uzimajući u obzir i broj molekula po



Sl. 5

jedinici zapremine, dolazi se do Gillilandove formule za određivanje koeficijenta difuzije

$$D = b \frac{T^{3/2}}{P(V_A^{1/3} + V_B^{1/3})^2} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}} \quad (5)$$

D je u svakom slučaju isto bez obzira da li se radi o difuziji komponente A kroz komponentu B ili obratno. Ova je jednačina semi-empirijska jer mada je postavljena na osnovu kinetičke teorije, vrednost je konstante b određena eksperimentalno. Tako, na primer, ako je koeficijent difuzije D izražen u cm^2/s , pritisak P u atm, temperatura T u $^\circ\text{K}$, onda je $b = 0,0043$. Molarne zapremine V_A i V_B se uzimaju na normalnim temperaturama ključanja na osnovu gustina ili prema Koppovom pravilu o aditivnosti atomskih zapremina. Iako je gornja formula (5) vrlo pogodna za brzo orijentaciono određivanje koeficijenta difuzije, odstupanja nastaju naročito sa promenom temperature. Osnovna je zamerka pri izvođenju ove formule što se pošlo od prostog modela molekula kao elastične loptice, ne uzimajući u obzir ni električno polje u kome se nalaze molekuli ni energiju privlačenja i odbijanja kod nepolarnih molekula definisanu Lennard-Jonesovim potencijalom. Ovaj efekat kod nepolarnih molekula uzet je u obzir u jednoj formuli koja se danas naročito mnogo koristi za određivanje difuzije kod gasova, a koju su dali Hirschfelder, Bird i Spatz (1949):

$$D = \frac{b T^{3/2}}{P(\sigma_{AB})^2 \Phi} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}} \quad (6)$$

Ako su veličine izražene u ovim jedinicama: D u cm^2/s , T u $^\circ\text{K}$, P u atm, σ_{AB} (razmak molekula pri sudaru odn. aritmetička sredina prečnika oba molekula) u Å, vrednost je konstante $b = 9,2916 \cdot 10^{-4}$. Φ je koliziona funkcija, koja predstavlja funkciju bezdimenzionu grupe kT/ϵ_{AB} , gde je k Boltzmannova konstanta ($1,38 \cdot 10^{-6}$ erg/ $^\circ\text{K}$), ϵ_{AB} energija molekularne interakcije. Obično se vrednosti ϵ/k i σ nalaze prikazane tabelarno,

Tabela 1
VREDNOSTI ϵ/k i σ ZA NEKE GASOVE

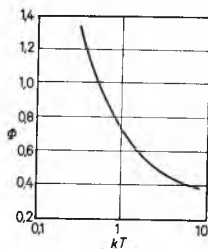
Gas	ϵ/k ($^\circ\text{K}$)	σ (Å)
Vazduh	92	3,617
H ₂	33,3	2,968
N ₂	91,46	3,681
CO ₂	190	3,996
CH ₄	136,5	3,882

kao npr. u tabeli 1. U nedostatku podataka, σ i ϵ/k mogu se približno izračunati iz ovih izraza:

$\sigma = 1,18 V^{1/3}$, $\epsilon/k = 0,77 T_c$, $\epsilon/k = 1,15 T_{klj}$, $\epsilon/k = 1,92 T_t$, gde su T_c , T_{klj} , T_t kritična temperatura, temperatura ključanja i temperatura topljenja pod normalnim uslovima, u $^\circ\text{K}$. Vrednosti kolizione funkcije prikazane su u zavisnosti od bezdimenzionu grupe kT/ϵ_{AB} u dijagramu sl. 6.

Wilke i Lee su pokazali (1955) da se tačnije vrednosti dobijaju ako se konstanta b izračuna na osnovu empirijskog izraza:

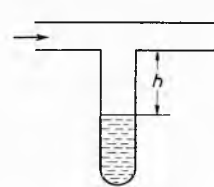
$$b = \left(10,7 - 2,46 \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}\right) \cdot 10^{-4}$$



Sl. 6

Eksperimentalno određivanje koeficijenta difuzije u gasovima izvodi se na različite načine, od kojih se naročito ističu dva. Prvi je da se tečnost čije se pare difuzivnost u gasu ispituje, stavi u usku epruvetu (sl. 7) iznad koje struji vazduh. Tokom vremena tečnost se isparava što se registruje povećanjem visine h . Koncentracija u gasu na granici sa tečnošću odgovara naponu pare tečnosti na posmatranu temperaturi dok je sa druge strane u struji vazduha koncentracija praktično ravna nuli. Na osnovu ovih podataka lako je izračunati koeficijent difuzije. Pri ovom ogledu važno je voditi računa o tome da ne dođe do turbulentnog

strujanja u samom delu epruvete gde difunduje gas, čime bi se narušila molekularna difuzija. Drugi način se sastoji u tome što se u dva balona povezana međusobno sa cevi koja je na sredini



Sl. 7

pregrađena slavinom dovedu sa obe strane pregrade određene količine dva gasa čiji se koeficijent difuzije određuje. Otvaranjem slavine, za definisano vreme, omogućuje se difuzija. Pošto se slavinu ponovo zatvori, mere se koncentracije novonastalih smeša i na osnovu toga određuje difuzivnost.

Molekularna difuzija u tečnosti.

Fluks mase pri difuziji u tečnosti izražava se takođe Fickovim zakonom (1), odnosno odgovarajućim izrazima (3) i (4), izraženo samo koncentracijom posmatrane komponente u tečnosti. Proces difuzije u tečnosti znatno je sporiji od difuzije u gasovima. Sporost difuzije se odražava na koeficijentu difuzije D , koji je za difuziju u tečnosti $\sim 10^4$ puta manji nego za difuziju u gasovima.

Teorija difuzije u tečnosti mnogo je manje potpuna nego teorija difuzije u gasovima. Kinetička teorija gasova neprimenljiva je za molekularno-kinetičku analizu difuzije u tečnosti zbog bitnih razlika u strukturi agregatnih stanja, a savremeni model kinetičke teorije tečnosti koji predstavlja osnovu za takvu analizu mnogo je nesavršeniji nego kinetička teorija gasova. Danas je sve u svemu sigurnije i jednostavnije koeficijente difuzije u tečnosti određivati eksperimentalno nego ih izračunavati iz osnovnih osobina materije koja sudeluje u difuziji, ali teorija difuzije u tečnosti, onakva kakva je danas, omogućuje da se stvore zanimljivi kvalitativni zaključci; da se sagleda zavisnost brzine difuzije od varijabla koje je određuju i veza između difuzije i drugih pojava. Za budućnost ta teorija obećava da će dati u vezi s eksperimentalnim istraživanjem i više praktično upotrebljivih rezultata.

Einstein je izveo na osnovu hidrodinamičkih razmatranja obrazac za zavisnost koeficijenta difuzije od temperature, od veličine čestica koje difunduju i od viskoziteta tečnosti kroz koju difunduju. Ako se posmatra tečnost viskoziteta η u kojoj loptaste čestice prečnika d difunduju u pravcu x pod dejstvom konstantne sile F brzinom v kroz ravan normalnu na taj pravac, u polju te sile uspostavlja se po Boltzmannu ravnotežna raspodela izražena jednačinom

$$N = N_0 \exp(-Fx/kT), \quad (7)$$

gde je N broj čestica na rastojanju x od referentne ravni, Fx potencijalna energija (razlika hemijskog potencijala), k Boltzmannova konstanta, T apsolutna temperatura, N_0 konstanta, broj čestica u referentnoj ravni. Ravnoteža se uspostavlja usled toga što se dejstvu sile F suprotstavlja sila trenja, koja prema Stokesovu zakonu iznosi $F_{tr} = 3\pi\eta d v$; u stanju ravnoteže je $F = F_{tr}$, iz čega sledi $v = F/3\pi\eta d$, a fluks čestica $\Phi = NF/3\pi\eta d$. S druge strane, po Fickovom zakonu, fluks čestica tečnosti iznosi

$$\Phi = -D \frac{dN}{dx}, \text{ te je, prema tome,}$$

$$-D \frac{dN}{dx} = \frac{NF}{3\pi\eta d} \quad (8)$$

Logaritmovanjem i diferenciranjem jedn. (7) dobija se

$$\frac{1}{N} \frac{dN}{dx} = \frac{F}{kT} \quad (9)$$

Iz jedn. (8) i (9) sledi:

$$D = \frac{kT}{3\pi\eta d}$$

To je tzv. (Stokes-) Einsteinova jednačina.

Einsteinova postavka da Stokesov zakon važi u molekularnim razmerama predstavlja aproksimaciju koja može donekle da važi samo ako su molekuli koji difunduju veliki u poređenju sa molekulima rastvarača. Molekularno-kinetička analiza procesa difuzije u tečnosti dovodi do obrasca analogog Stokes-Einsteinovom, ali primenljivog i na molekule malih razmera.

Prema modelu savremene kinetičke teorije tečnosti, tečnost (bar kad je dovoljno daleko od kritičnog stanja) može se u pogledu

strukture uporediti pre sa čvrstim telom nego sa gasom: njezini molekuli, sabijeni na rastojanja koja su manja od njihovog prečnika, obrazuju neku vrstu kvazi-kristalne strukture. U takvoj strukturi pretpostavlja se da postoje (kao i u strukturi kristala) »šupljine« dimenzija prečnika molekula; do strujanja tečnosti i do difuzije — tj. kretanja jednih molekula tečnosti u odnosu na druge — dolazi stoga što molekuli koji se nalaze u susjedstvu šupljina pri svom oscilovanju uskaču u šupljine, ostavljajući opet šupljine na mestima gde su ranije bile. U homogenoj tečnosti koja miruje ne nastaju time makroskopske promene jer se s podjednakim stepenom verovatnoće u svim pravcima i kreću molekuli i nalaze šupljine. Do strujanja tečnosti u određenom pravcu pod dejstvom gradijenta pritiska i do difuzije pod dejstvom gradijenta hemijskog potencijala itd. dolazi usled toga što je u tom slučaju preskakivanje u šupljine u negativnom smeru gradijenta energetski favorizovano. Naime, da bi molekul mogao (tako reći) da preskoči iz jedne šupljine u drugu, potrebno je da savlada energetsku barijeru, stoga mora da bude aktiviran, tj. da sadrži višak energije iznad prosečne energije po molekulu. U odsutnosti gradijenta sile, energiju aktivacije molekul može uzimati samo iz toplotne energije tečnosti, u polju sile molekuli koji se kreću u pravcu gradijenta mogu dobiti pored toga i dodatnu pozitivnu ili negativnu energiju od razlike potencijala.

Eyring je u svojoj teoriji apsolutnih brzina postavio smeli postulat: da molekul ne može učestvovati ni u kakvom zbivanju ako nije aktiviran, a ako je aktiviran, da on u zbivanju učestvuje brzinom koja je jednaka bez obzira na to kakvo je zbivanje posređi. Ta brzina (učestalost reagovanja), koja je ravna $k T/h = 2,048 \cdot 10^{10} T s^{-1}$ (gde je k Boltzmannova, a h Planckova konstanta), jednaka je dakle kad se radi o stvaranju šupljine u tečnosti, o uskakivanju molekula u tu šupljinu ili o eksploziji nitroglicerina. Razlika je samo u tome koji je deo svih molekula aktiviran, odn., jezikom statističke mehanike: koja je verovatnoća da će bilo koji molekul u danom slučaju biti aktiviran.

Ono što proizlazi iz iznetih postavki teorije prikazaće se najpre u slučaju laminarnog strujanja tečnosti a onda za difuziju u tečnosti. Neka su u dva susedna horizontalna sloja loptastih molekula (sl. 8) međumolekularna rastojanja (središta) λ_1 (među molekulama oba sloja), λ_2, λ_3 (među molekulama unutar svakog sloja). Gornji se sloj pomera prema donjem stoga što mu molekuli koji su aktivirani u polju sile pritiska češće uskaču u susedne šupljine u negativnom smeru gradijenta pritiska nego u pozitivnom. Brzina kojom će se gornji sloj kao celina pomerati u odnosu na donji sloj funkcija je a) razlike između učestalosti kojom molekuli uskaču u šupljine u smeru strujanja i učestalosti kojom uskaču u suprotnom smeru, i b) prosečne dužine svakog skoka:

$$\Delta u = \lambda (k'_{\rightarrow} - k'_{\leftarrow}), \quad (10)$$

Učestalost preskakivanja zavisi od verovatnoće aktiviranja molekula, tj. od verovatnoće da će molekul posedovati višak energije iznad prosečne (energiju aktivacije); ta je verovatnoća prema Boltzmannovoj funkciji raspodele:

$$P = \exp(-\epsilon_a/kT).$$

($\exp x$ znači e^x) gde je ϵ_a energija aktivacije po molekulu. Energija aktivacije može se razložiti na energiju pridonetu toplotnom energijom (kinetičkom energijom) molekula i energiju pridonetu silom pritiska. Sila pritiska ravna je proizvodu napona smicanja τ i površine $\lambda_2 \lambda_3$, a dejstvuje na putu λ , energija koju ta sila pridonosi energiji aktivacije (za molekule u smeru \rightarrow) ili za koju je smanjuje (za molekule u smeru \leftarrow) iznosi $\pm \tau \lambda_2 \lambda_3$. Učestalosti skokova u smeru strujanja i u suprotnom smeru prema tome su:

$$k'_{\rightarrow} = \frac{kT}{h} \exp(-\Delta G_a/RT) \cdot \exp(+\tau \lambda \lambda_2 \lambda_3/2kT), \quad (11)$$

$$k'_{\leftarrow} = \frac{kT}{h} \exp(-\Delta G_a/RT) \cdot \exp(-\tau \lambda \lambda_2 \lambda_3/2kT).$$

U tim jednačinama prvi eksponencijalni član pisan je s molarnim veličinama: $\Delta G_a = N \epsilon_a$ je slobodna entalpija aktivacije, a $R = Nk$ je opšta gasna konstanta, gde je N Avogadrov broj.

Koeficijent viskoziteta definisan je po Newtonovom zakonu jednačinom

$$\frac{1}{\eta} = \frac{\Delta u}{\lambda_1 \tau}. \quad (12)$$

Kombinovanjem ove jednačine s jedn. (10) i (11), i razvijanjem drugih eksponencijalnih faktora u redove, dobija se:

$$\frac{1}{\eta} = \frac{\lambda^2 \lambda_2 \lambda_3}{\lambda_1 h} \cdot \exp(-\Delta G_a/RT). \quad (13)$$

Ako se usvoji da je $\lambda^2 \lambda_2 \lambda_3/\lambda_1$ približno ravno zapremini molekula i , prema tome, $N \cdot \lambda^2 \lambda_2 \lambda_3/\lambda_1$ molarna zapremina V_{moli} , može se pisati da je:

$$\eta \approx \frac{Nh}{V_{moli}} \cdot \exp(\Delta G_a/RT). \quad (14)$$

Mehanizam difuzije identičan je mehanizmu strujanja, te se za koeficijent difuzije D dobija jednačina na analog način kao za koeficijent viskoziteta.

Brzina difuzije prema prvom Fickovom zakonu iznosi

$$\Delta u = \frac{D}{n_1} \frac{dn_1}{dx}, \quad (15)$$

gde je n_1 koncentracija molekula komponente 1 u tečnosti. Učestalost skokova iznosi:

$$k'_{\rightarrow} = \left(n_1 + \lambda \frac{dn_1}{dx}\right) \frac{kT}{h} \cdot \exp(-\Delta G_a/RT),$$

$$k'_{\leftarrow} = n_1 \frac{kT}{h} \cdot \exp(-\Delta G_a/RT);$$

prema tome

$$\Delta u = \lambda (k'_{\rightarrow} - k'_{\leftarrow}) = \lambda^2 \frac{dn_1}{dx} \cdot \frac{kT}{h} \cdot \exp(-\Delta G_a/RT).$$

Zameni li se dn_1/dx iz (15), dobija se:

$$D = \lambda^2 \frac{kT}{h} \cdot \exp(-\Delta G_a/RT), \quad (16)$$

a to s jedn. (13) daje:

$$D = \frac{\lambda_1 kT}{\lambda_2 \lambda_3 \eta}. \quad (17)$$

Ako su molekuli koji difunduju jedni prema drugima nejednake veličine, mali molekuli komponente 1 moraju zaobilaziti velike (skačući na tom putu iz šupljine u šupljinu), te je brzina njihove difuzije u odnosu

$$\frac{D}{D'} = \frac{\lambda}{a d} \quad (\text{sl. 9}) \quad (18)$$

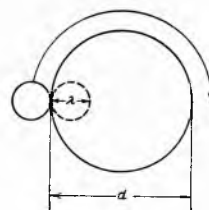
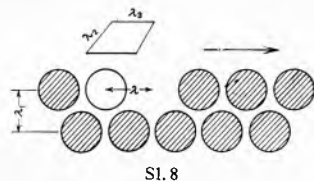
manja od brzine samodifuzije molekula iste veličine (gde je a neodređen faktor koji zavisi od puta kojim mali molekuli zaobilaze velike). Usvoji li se da su rastojanja među malim molekulima u svim pravcima prostora približno jednaka, tj. da je $\lambda_1 \approx \lambda_2 \approx \lambda_3 \approx \lambda$ (razlike se mogu korigovati faktorom a), dobija se iz jedn. (17) i (18)

$$D = \frac{kT}{a d \eta}. \quad (19)$$

Prepoznaje se Stokes-Einsteinova jednačina u kojoj je $a = 3\pi$.

Ako se uporede jednačine (14) i (16), vidi se da jedna prelazi u drugu sa $D = kT/\lambda \eta$ i $V_{moli} \approx \lambda^3 N$. To znači da je u slučaju samodifuzije ($d=\lambda$) u jedn. (19) $a = 1$. Za molekule srednjih relativnih dimenzija nađene su eksperimentalno za a vrednosti između 1 i 3π . Jedn. (14), (16) i (19), odn. Stokes-Einsteinova jednačina, mogu se koristiti i za izračunavanje veličine molekula i molekulske mase tečnosti na osnovu merenja koeficijentata viskoziteta i difuzije.

Potvrdu opravdanosti opisanog molekularno-kinetičkog modela predstavlja činjenica da su jedn. (14) i (16) eksperimentalno potvrđene, tj. da je zaista ista energija aktivacije potrebna za stru-



janje tečnosti i za njenu samodifuziju. Vrednost te energije aktivacije može se proceniti iz eksperimentalnih podataka o toploti isparavanja tečnosti, jer, prema kinetičkoj teoriji tečnosti, prvi stadijum isparavanja, u kojem molekule iskaču iz sklopa tečnosti ostavljajući za sobom šupljine, po svom mehanizmu identičan je sa strujanjem i difuzijom. Prema tome, može se očekivati korelacija između ΔG_a i tzv. unutrašnje toplote isparavanja ΔE_{isp} , tj. onog dela ukupne toplote isparavanja koji predstavlja energiju aktivacije za izdvajanje molekula iz sklopa tečnosti, a to je ukupna toplota isparavanja umanjena za rad izvršen pri ekspanziji izdvojenih molekula protiv atmosferskog pritiska. Uz pretpostavku da se para ponaša kao idealan gas, taj rad iznosi RT , pa je

$$\Delta E_{isp} = \Delta H_{isp} - RT.$$

Eksperimentalno je nađena linearna korelacija između ΔG_a i ΔE_{isp} , sa koeficijentom regresije 2,45. Jednačina regresije je dakle $\Delta E_{isp} = 2,45 \Delta G_a$, pa se jedn. (14) i (16) mogu upotrebljavati kao empirijske jednačine u ovom obliku:

$$\eta = \frac{hN}{V_{mol}} \cdot \exp(\Delta E_{isp}/2,45 RT),$$

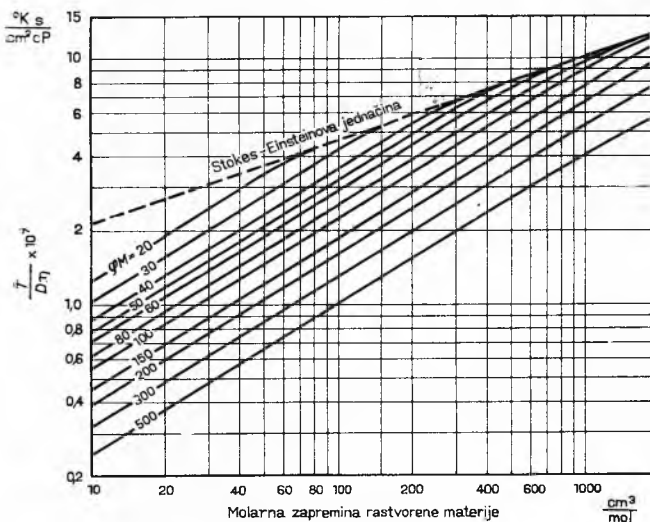
$$D = d^2 \frac{kT}{h} \cdot \exp(-\Delta E_{isp}/2,45 RT).$$

Ove jednačine ne važe za metale, u kojima vladaju posebni odnosi. (Kad je već reč o isparavanju, može se uzgred primetiti da između tečne smeše i pare koja je s njome u ravnoteži ne nastaje difuzija i pored toga što postoji razlika koncentracija. To dokazuje da pogonska sila difuzije, u stvari, nije razlika koncentracija, nego razlika hemijskog potencijala, koji je u ravnotežnom stanju u obe faze jednak.)

Za mnoge praktične primene koeficijent difuzije može se izračunati pomoću poluemprirskih jednačina iz molarne zapremine rastvorene materije, viskoziteta rastvarača i eventualno drugih parametara. Najpotpuniju takvu korelaciju eksperimentalnih podataka dali su Wilke i Chang, koji su pored podataka o viskozitetu i molarnoj zapremini upotrebili i podatke o relativnoj molekularnoj masi. Njihova se korelacija može izraziti obrascem:

$$\frac{T}{D\eta} = 7,4 \cdot 10^8 \frac{(\varphi M)^{1,5}}{V^{0,6}}; \quad (20)$$

(T u °K, D u cm^2/s , η u cP, V u cm^3/mol ; φ/M je »efektivna relativna molekularna masa«, pri čemu je M relativna molekularna



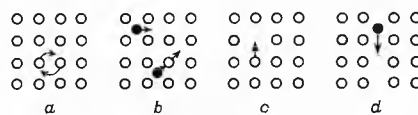
Sl. 10

masa rastvarača a φ faktor zavisen od stepena asocijacije molekula rastvarača: iznosi 2,6 za vodu, 1,9 za metilalkohol, 1,5 za etilalkohol, 1,0 za benzen, etar, heptan i druge neasocirane rastvarače).

U obrascu (20) levo je grupa koja proizlazi iz teorije (jedn. 19), a desno je izraz koji prikazuje rezultate eksperimenata. Obrazac (27) prikazan je grafički u sl. 10. Kako se vidi, vrednosti za koeficijent difuzije prema tom obrascu prelaze u vrednosti izra-

čunate po Stokes-Einsteinovoj jednačini kad je efektivna molekularna masa rastvarača mala i molarna zapremina rastvorene materije velika.

Molekularna difuzija u kristalnom čvrstom telu. Difuzija u kristalnim telima bitno zavisi od defekata kristalne rešetke (v. *Čvrsto stanje*, str. 133). Pri teorijskim razmatranjima uzimaju se u obzir četiri osnovna moguća mehanizma difuzije, prikazana shematski u slici 11: a) difuzija neposrednom razmenom mesta susednih atoma u rešetki, b) difuzija pomeranjem atoma od jedne šupljine do druge u prostoru između nizova atoma u rešetki ili razmenom mesta atoma u rešetki i susednog atoma u šupljini među atomima rešetke, c) preskakanje atoma sa svog mesta u rešetki na nezauzeto mesto u rešetki i d) pomeranje atoma po granicama kristalita koje jedna u drugu prelaze pod malim ug-



Sl. 11

lom. Mehanizam a) verovatan je jedino u idealnom kristalu; među nizovima atoma u rešetki kreću se na povišenoj temperaturi verovatno atomi malog prečnika u rešetki atoma znatno većeg prečnika i atomi sastojaka čvrstih rastvarača koji u stanju ravnoteže zauzimaju mesta između atoma rešetke »rastvarača« (npr. ugljenik u čeliku); u supstitucionim sistemima najbolje slaganje eksperimentalnih podataka s teorijom nalazi se obično uz pretpostavku mehanizma c).

Pod stacionarnim uslovima molekularna difuzija u kristalnim telima može se prikazati, kao i u drugim agregatnim stanjima, Fickovim zakonom. Saobrazno upravo opisanom mehanizmu difuzije, koji je analog mehanizmu difuzije u tečnostima, može se očekivati da će u prvoj aproksimaciji važiti jednačina

$$D \approx d^2 \nu \exp(-G_a/RT), \quad (21)$$

tj. jednačina (16) u kojoj je λ zamenjeno dužinom skoka d (rastojanjem između molekula u rešetki, ili između mesta u rešetki i šupljine u međuprostoru rešetke, ili između šupljina u međuprostorima rešetke), a učestalost kT/h učestalošću vibracije čestice u rešetki, uz pretpostavku da je njoj po redu veličine jednaka učestalost preskakanja atoma. Učestalost ν je reda veličine 10^{12} s^{-1} , a d reda veličine 10^{-8} cm ; iz toga sledi da bi D trebalo da bude:

$$D \approx 10^{-4} \exp(-G_a/RT) \text{ cm}^2/\text{s},$$

što je eksperimentalno u mnogim slučajevima potvrđeno. Energije aktivacije G_a različite su za jonske kristale, metale, nejonske kristale itd. i mogu se teorijski proceniti. Npr., izračunava se da energija aktivacije za samodifuziju u jonskom kristalu NaCl, uz pretpostavku da se ona odigrava preskakanjem iona u šupljine u rešetki, iznosi 1,44 eV ako je šupljina nastala odsutnošću pozitivnog jona, 1,48 eV ako je nastala odsutnošću negativnog jona (1 eV odgovara molarnoj energiji od 23 kcal). Za samodifuziju u bakru izračunava se da je energija za neposrednu zamenu 11 eV, energija stvaranja praznine u rešetki prelazom atoma na površinu kristala 1,8 eV, energija prelaza atoma s površine u šupljinu u međuprostoru rešetke 9,5 eV, energija aktivacije za pomeranje praznog mesta u rešetki 1,0 eV, u prostoru između rešetke 0,5 eV. (Iz tih se brojeva vidi koliko je stvaranje šupljina i uskakivanje u njih energetski favorizovano u odnosu na neposrednu zamenu atoma i nestajanje šupljina popunjavanjem atomima sa površine.) Zbog anizotropije kristala, brzine difuzije u različitim pravcima mogu biti vrlo različite (npr. koeficijent difuzije barijuma u volframu 10^4 puta je veći po površini kocke nego po površini rompskog dodekaedra!); difuzija po površinama i granicama zrna znatno je brža nego difuzija u samoj rešetki. Zbog toga se na temperaturama znatno nižim od temperature topljenja difuzija u polikristalnim telima odvija praktično isključivo po granicama kristalnih zrna i dislokacijama, prema mehanizmu d).

Jednačina oblika (21), odn. oblika $D = A_0 \exp(-G_a/RT)$, u mnogim slučajevima vrlo tačno prikazuje zavisnost koeficijenta difuzije od temperature, npr. zavisnost koeficijenta D za difuziju

ugljenika u α -železu u granicama $10^{-20} < D < 10^{-5}$ od temperature T u granicama $0,9 < 1000/T < 4,2$; takođe za koeficijente difuzije jednih metala u druge, za difuziju gasova kroz metalne limove (npr. vodonika kroz platinu i paladijum na višim temperaturama), itd.

Difuzija u kristalnim telima ima vrlo važnu ulogu u mnogim tehničkim procesima, određujući u znatnoj meri njihovu brzinu. Kao primeri mogu se navesti kristalizacija, termička obrada metala, cementacija i nitracija čelika, starenje legura, obrazovanje zaštitnih slojeva na metalima, metalurgija prahova (metalokeramika).

Molekularna difuzija u čvrstim polimerima. Stakla i mnoge makromolekularne organske materije, naročito termoplastične mase, mogu se u mnogom pogledu smatrati tečnostima velikog viskoziteta; tako se u pogledu njihovog tečenja i difuzije u njima — s izvesnim ograničenjima — mogu primeniti teorijski rezultati dobijeni za tečnosti, tj. mehanizam tečenja i difuzije je pomeranje šupljina, a za zavisnost koeficijenata viskoziteta i difuzije od temperature važe jednačine (14) i (16). Međutim, dok se za tečnosti videlo da energija aktivacije za tečenje i samodifuziju raste po pravilu monotono s toplotom isparavanja, tj. da raste s molekularnom masom, za termoplastične organske polimere nalazi se da im energija aktivacije G_a (određena na osnovu temperature zavisnosti viskoziteta) raste s molekularnom masom samo dok polimer sadrži manje od ~ 30 atoma ugljenika, a posle toga ostaje konstantna. To se objašnjava time što se energija aktivacije troši najvećim delom za stvaranje šupljina; ove treba da budu to veće što su veće molekule materije koja difunduje ili teče, ali za linearne (lančane) molekule polimera šupljina ne mora biti tolika da se u nju smesti cela molekula, već se tečenje i difuzija odigravaju tako da delovi lančane molekule dužine oko 30 C-atoma uskaču u šupljine koje su dovoljno velike da ih prime. (Takvom segmentnom difuzijom objašnjava se npr. i atezija (među komadima plastičnih masa i činjenica da se oni mogu zalepiti jedan za drugi samim kontaktom, znatno ispod temperature topljenja.) Toplotne oscilacije lančanih molekula, usled toga što ove preskaču u susedne šupljine po delovima, treba da se zamisli kao neko vijuganje molekule koja — ukoliko nije podvrgnuta spoljnim silama — ostaje u celini na svom mestu.

Takvo ponašanje pri samodifuziji čvrstih organskih polimera objašnjava i mnoge pojave pri difuziji fluida (gasova i tečnosti) u takvim materijama, napose kroz membrane koje se upotrebljavaju u tehničkim operacijama dijalize, elektrodijalize, elektroosmoze, ultrafiltracije, nekim gorivnim elementima i dr.

Difuzija kroz membrane. Sposobnost membrane da propušta fluid naziva se njenom propustljivošću ili *permeabilnošću* (permeabilitetom). Kad je permeabilnost selektivna (vrlo različita za molekule različite veličine) govori se o polupropustljivosti, semipermeabilnosti, permeabilnosti. Permeabilnost membrane meri se *faktorom permeabilnosti*, koji je definisan jednačinama

$$J_i = P_{ci} \Delta c_i / l, \quad \text{odn.} \quad J_i = P_{pi} \Delta p_i / l,$$

gde je J_i fluks molekula i kroz membranu debljine l , P_i faktor permeabilnosti membrane za materiju i , Δc_i razlika koncentracija molekula i u tečnostima s obe strane membrane, Δp_i razlika parcijalnih pritisaka komponente i u gasovima s obe strane membrane. Faktor permeabilnosti (permeabilnost) izražava se najčešće kao broj grama (odn. kubnih santimetara) materije i koji prolazi kroz 1 cm^2 membrane debele 1 cm kad je pomenuta razlika koncentracije jednaka 1 g/cm^3 (P_{ci}), odn. razlika parcijalnih pritisaka jednaka 1 at ili 1 cm Hg (P_{pi}). Faktori permeabilnosti za različite materije variraju unutar znatno širih granica nego koeficijenti difuzije. Dok se, npr., vrednosti koeficijenta difuzije u vodi za većinu ispitanih materija nalazi praktično unutar jedne dekadne jedinice, permeabilnost membrane za različite vodene rastvore može, u zavisnosti od osobina i strukture membrane i od prirode rastvora, zauzimati vrednosti unutar mnogo širih granica. Na toj se specifičnoj selektivnosti membrana i osniva njihova tehnička primena.

Pri teorijskoj analizi procesa *difuzije tečnosti kroz membranu* upotrebene su za sistem membrana-tečnost dve različite predstave. Prema jednoj predstavi membrana je kruto, porozno čvrsto telo natopljeno tečnošću ili jedan vid disperzije čvrste faze u tečnoj; difuzija se odvija samo kroz tečnu fazu. U prilog toj

predstavi govori činjenica da je permeabilnost membrane zavisna od stepena bubrenja ili natopljenosti membrane, da se električni potencijal kroz membranu između dva rastvora elektrolita može pravilno predvideti na osnovu predstave o postojanju mikropora ili mikrokapilara i da je brzina prolazanja nekih tečnosti kroz membranu pod dejstvom pritiska ponekad veća nego što odgovara mehanizmu difuzije kroz membranu zamišljenu da se sastoji od svega jedne faze. Prema drugoj predstavi, membrana natopljena tečnošću je upravo to: višekomponentni jednofazni sistem, molekularna disperzija, čvrst rastvor u kojem materija membrane ima ulogu rastvarača. Za mnoge membranske sisteme ta je predstava potvrđena time što su vrednosti faktora permeabilnosti i razlike u tim vrednostima za molekule različite veličine u skladu s pretpostavkom da se transport materije odigrava molekularnom difuzijom kroz celu masu membrane. Sem toga, na tu predstavu dovodi saznanje o segmentnoj difuziji linearnih molekula polimera od kojeg je izgrađena membrana, jer prema tom saznanju membrana ne predstavlja kruto, pasivnu rešetku, nego je sastavljena od molekula koji se stalno kreću i stupaju u međudejstvo s ostalim molekulima u rastvoru. Može se reći da obe navedene predstave pravilno odražavaju određene osobine membrane, te se membrana može smatrati homogenom ili heterogenom viskoznom tečnošću u zavisnosti od slučaja koji se razmatra i od okolnosti pod kojima se difuzija odigrava. Na molekule membrane dejstvuju, očevidno, s jedne strane, sile koje nastoje da ih rastave i, s druge strane, sile koje nastoje da sačuvaju njihovu koheziju; prema konkretnim okolnostima mogu dolaziti više do izražaja jedne ili druge.

Kad kroz neku membranu difunduje istovremeno više elektrolita, usled interakcije jona može prisutnost jednog elektrolita da ubrza ili uspori difuziju drugog. Time mogu razlike u brzini difuzije tih elektrolita kroz membranu da narastu do vrednosti mnogo puta većih nego što su razlike među njihovim difuzivnostima u vodi. Tako, npr., kad smeša rastvora bakar-sulfata i sumporne kiseline difunduje kroz membranu u čistu vodu, kiselina pri difuziji stvara električno polje usled toga što pozitivno naelektrisan H-jon difunduje mnogo brže nego SO_4 -jon; nastalo polje toliko usporava difuziju bakar-sulfata da odnos brzina difuzije bakar-sulfata i sumporne kiseline kroz membranu naraste na 12 i više, mada je odnos njihovih difuzivnosti u vodi svega 3,5. To predstavlja osnov za industrijsku dijalizu kiselog rastvora bakar-sulfata (v. *Dijaliza*).

Difuzija gasova i para kroz membrane takođe se analizira pod pretpostavkom da membrana predstavlja viskoznu tečnost kroz koju gas ili para prolazi na taj način što se ulazeći na jednoj strani u njoj rastvara (apsorbuje), kroz nju difunduje i na drugoj strani se ispari. Permeabilnost P membrane za neki gas ili paru biće stoga određena rastvorljivošću S i difuzivnošću D gasa u membrani: $P = S D$. Za difuzivnost važi Fickov zakon, za rastvorljivost gasa se po pravilu pretpostavlja važnost Henryjevog zakona (v. *Apsorpcija plinova*, TE I, str. 325), mada ovaj u stvari često važi samo kad je parcijalni pritisak gasa mali.

Permeabilnost membrane za gasove ili pare zavisi u znatnoj meri od sastava gasa i membrane, od veličine i oblika molekula gasa, od strukture membrane, od temperature i od pritiska. Odnos propustljivosti različitih membrana za isti gas može iznositi mnogo hiljada: npr., od polimera najpropustljiviji su za gasove polisiloksani (permeabilnost za azot $P_N = 9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ at}^{-1}$), a najmanje propustljiv polivinilidnchlorid ($P_N = 3 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ at}^{-1}$); to je posledica razlika u rastvorljivosti i/ili difuzivnosti gasa u materijalu membrane. Razlike u permeabilnosti date membrane za različite gasove mogu takođe biti vrlo velike, one zavise gotovo isključivo od veličine i oblika molekula gasa (npr. ugljovodoni teže difunduju kad su im lanci razgranati nego kad su im lanci pravi), a gotovo nikako od membrane (odnos permeabilnosti svih membrana za različite gasove gotovo je jednak, i pored velikih razlika u apsolutnim vrednostima permeabilnosti). Ako je koja od komponenata gasne smeše vrlo rastvorljiva u membrani, ona može da prouzrokuje bubrenje membrane a time povećanje njene permeabilnosti i za druge komponente. Tako npr. u prisutnosti vodene pare celulozne membrane postaju propustljive za vazduh. Uticaj temperature na permeabilnost membrane isti je kao za sve difuzione procese koji se odvijaju mehanizmom stva-

ranja i pomeranja šupljina, tj. izražen je jednačinom analogom jednačini (16). Uobičajene razlike pritisaka (do nekoliko atmosfera) po pravilu nemaju osetnog uticaja na permeabilnost membrana, te je i svođenje permeabilnosti na jediničnu razliku pritisaka opravdano. Od toga mogu odstupati npr. sistemi u kojima gas dejstvuje na materijal membrane tako da on bubri ili se plastifikuje (npr. vodena para-Nylon). Visoki pritisci mogu da utiču na permeabilnost, npr. time što smanjuju učestalost šupljina dovoljno velikih da prime molekule materije koja difunduje.

Difuzija u polimerima, naročito membranama, pored toga što predstavlja osnov za tehničke operacije koje su napred spomenute, u mnogim industrijskim procesima ima važnu ulogu, npr. štavljenju kože, bojadisanju tekstila, vulkanizaciji kaučuka. Plastične folije koje se upotrebljavaju za ambalažu predstavljaju membrane više ili manje propusne (v. *Ambalaža*, TE 1, str. 253). Permeabilnost organskih premaza za tečnosti i gasove, koja je od presudne važnosti u zaštiti metala od korozije, podleže istim zakonima kao permeabilnost membrana.

Prolaženje gasova kroz čvrsta tela, metale ili organske membrane u nekim je slučajevima uslovljena poroznošću materijala; takva se »difuzija« od difuzije u pravom smislu reči razlikuje time što nije selektivna (sem kad su dimenzije molekula koje difunduju uporedljive s dimenzijama pora kroz koje prolaze, npr. pri molekularnoj efuziji, v. str. 310), i što je zavisnost njezine brzine od temperature mala, uslovljena samo promenama viskoznosti i gustine gasa.

DIFUZIJA PRI STRUJANJU FLUIDA

Pri strujanju fluida karakteristična su dva jasno izražena tipa strujanja: laminarno i turbulentno. Između laminarnog i turbulentnog strujanja postoji prelazan režim. Laminaran režim je izražen slojevitim strujanjem gde su strujnice paralelne. Turbulentan režim se manifestuje obrazovanjem vrtloga, tj. kretanjem čestica fluida po neujednačenim putanjama različitim od osnovnog pravca strujanja fluida. Režim strujanja je određen Reynoldsovim brojem $Re = d u \rho / \eta$, gde je d jedna karakteristična duž, npr. prečnik cevi, u brzina, ρ gustina a η viskozitet fluida. Npr. u cevi prelaz od laminarnog na turbulentni režim strujanja nastaje kod vrednosti $Re \approx 2300$.

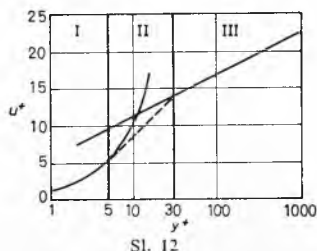
Strujanje fluida je najviše proučavano u cevima. Pored ostalih, Nikuradseovi ogledi su pokazali da se pri laminarnom proticanju fluida obrazuje pravilan paraboloid raspodele brzina u cevi sa maksimalnom brzinom u osi cevi a na samim zidovima brzina pada na nulu. Srednja brzina fluida u laminarnim uslovima iznosi 0,5 od maksimalne brzine. Sa povećanjem srednje brzine fluida dolazi se do turbulentnog strujanja pri čemu površina raspodele brzina u cevi postaje sve zatubastija i time srednja brzina postaje sve bliža maksimalnoj brzini u osi cevi. Pri nekoj brzini strujanja fluida u cevi koja teži beskonačnom, može se očekivati da fluid protiče kroz cev kao klip, s time da u neposrednoj blizini zida cevi brzina fluida naglo opada i na samoj površini cevi je ravna nuli. Von Kármán je rezultate analize podataka o raspodeli brzina u preseku cevi pri turbulentnom proticanju fluida u glatkoj cevi prikazao kao zavisnost između dva bezdimenziona parametra: parametra položaja y^+ i parametra brzine u^+ , koje je definisao ovako:

$$y^+ = (r_1 - r) u^* \rho / \eta,$$

$$u^+ = u / u^*,$$

gde je r_1 poluprečnik cevi, r rastojanje između ose cevi i tačke na kojoj je brzina strujanja ravna u , $u^* = \sqrt{\tau/\rho}$ tzv. brzina trenja (τ je napon smicanja o kome će biti reči u nastavku). Vidi se da je y^+ , u stvari, modifikovan Reynoldsov broj, a u^+ prikazuje brzinu strujanja u bezdimenzionom obliku.

Zavisnost između y^+ i u^+ prikazuje dijagram na sl. 12. U njemu se uočavaju tri zone, označene brojevima I, II i III. Kako y^+ raste sa r , te zone odgovaraju i koaksijalnim slojevima tečnosti koja struji u cevi.



Sl. 12

Zona I predstavlja laminarni podslaj koji je obično vrlo tanak i nalazi se kraj samog zida cevi. Za taj deo krive važi jednačina:

$$u^+ = y^+ \quad (I)$$

u oblasti $0 < y^+ < 5$. Zona II predstavlja prelaznu oblast a jednačina za ovaj deo krive glasi:

$$u^+ = 5,0 \ln y^+ - 3,05 \quad (II)$$

u oblasti $5 < y^+ < 30$. Zona III predstavlja turbulentno jezgro strujanja za koje važi jednačina

$$u^+ = 2,5 \ln y^+ + 5,5 \quad (III)$$

za vrednosti $y^+ > 30$.

Ove jednačine su semiempirijske zbog koeficijenata koji su eksperimentalno dobijeni te se, razume se, ne može ni očekivati neka apsolutna tačnost, no ipak ove jednačine daju mogućnost da se odredi brzina u bilo kojoj tački u fluidu koji turbulentno protiče kroz cev. Istovremeno, opšti zaključak je da bez obzira na stepen turbulencije kojom fluid protiče kroz cev, uvek će oko turbulentnog jezgra u središtu cevi postojati, kao obloga, prelazna oblast i konačno kraj samog zida laminarni podslaj. Očividno je da se povećanjem brzine fluida, a time i turbulencije, debljina ova dva sloja sve više smanjuje.

Analogija prenošenja mase, toplote i količine kretanja može se koristiti za izračunavanje karakterističnih koeficijenata jednog prenosa na osnovu merenja drugog, kako će se to u nastavku prikazati odvojeno za laminarno i turbulentno strujanje.

Laminarno strujanje. Između zakona difuzije:

$$N_A = -D_A \frac{dc_A}{dx} \quad (22)$$

zakona provođenja toplote:

$$q = -\lambda \frac{d\theta}{dx} = -a \frac{d(\rho c_p \theta)}{dx} \quad (23)$$

i zakona unutrašnjeg trenja pri laminarnom strujanju gasa

$$\tau = -\eta \frac{du}{dx} = -\nu \frac{d(\rho u)}{dx} \quad (24)$$

[q je toplotni fluks, τ napon smicanja među slojevima što struje, λ koeficijent toplotne provodljivosti, a koeficijent toplotne difuzivnosti (temperaturne provodljivosti) $\lambda/\rho c_p$, η koeficijent dinamičkog viskoziteta, ν koeficijent kinematičkog viskoziteta, θ temperatura, u brzina strujanja, c_p specifična toplota, ρ gustina gasa] postoji, kako se vidi, potpuna formalna analogija. Za gasove se može pokazati, na osnovu kinetičke teorije, da ta analogija nije samo formalna, nego se osniva na analogiji u mehanizmu kojim se u gasovima prenose tri fizičke veličine za koje u klasičnoj fizici postoje zakoni održanja: masa (pri difuziji), energija (pri provođenju toplote) i količina kretanja (impuls) pri laminarnom strujanju gasa. [Kako se vidi u jedn. (23) i (24), zakoni provođenja toplote i unutrašnjeg trenja pri laminarnom strujanju mogu se pisati tako da se namesto gradijenta temperature odn. brzine pojavljuju gradijenti toplote (energije) odn. količine kretanja u jedinici zapremine, analogo koncentraciji, tj. masi u jedinici zapremine, u jedn. (22).] Ta je analogija mehanizma tolika da su u idealnom slučaju koeficijenti odgovarajućih jednačina (D , a i ν) identični; to ima veliki praktični značaj, jer načelno omogućava da se u sve tri jednačine upotrebi onaj koeficijent koji je najlakše odrediti.

U nastavku će se izvesti jedn. (24) polazeći od istog modela koji je poslužio za izvod jedn. (1) (sl. 1). U oba sloja neka je isti broj molekula N po jedinici zapremine, dakle $N \cdot \lambda_x$ molekula u svakom sloju. Neka se slojevi kreću u pravcu y ali različitim brzinama u_1 i u_2 i neka je $u_1 > u_2$; onda će količine kretanja molekula u oba sloja biti različite. Mora se imati u vidu da pored ovog usmerenog kretanja molekula u pravcu strujanja postoji i slobodno kretanje molekula. Stoga, ako se količine kretanja molekula u obe zone razlože duž osa x i y , može se zamisliti da će zbog slobodnog kretanja molekula duž ose x molekuli u obe zone da se kreću nekom srednjom brzinom \bar{w}_x , i to u oba smera. Na taj način, ako bi se posmatrala samo osa x , količina pojedinačnih molekula mase m u prvom sloju $m_1 \cdot \bar{w}_x$ bila bi ravna količini kretanja molekula u drugom sloju $m_2 \cdot \bar{w}_x$. Međutim, količine kretanja u pravcu strujanja u slojevima su, razume se, različite, tako da je $m_1 u_1 > m_2 u_2$. U ovakvom slučaju ukupan fluks molekula kroz jediničnu površinu

PQ iz jednog sloja u drugi za vreme $t = \frac{\lambda_x}{\bar{w}_x}$ biće $\frac{1}{2} N \bar{w}_x$.

Ako se pretpostavi da su na samoj graničnoj ravni PQ brzine oba sloja jednake i ravne u_0 , i ako je gradijent brzine u pravcu x ravan $-\frac{du}{dx}$, biće $u_1 = u_0 + \frac{\lambda_x}{2} \frac{du}{dx}$ i $u_2 = u_0 - \frac{\lambda_x}{2} \frac{du}{dx}$, prema

tome $u_1 - u_2 = \lambda_x \cdot \frac{du}{dx}$, tako da se na svaki molekul koji pređe iz sloja 1 u sloj 2 prenese na osnovu bilansa neto količina kretanja $-m \cdot \lambda_x \frac{du}{dx}$ (negativni predznak ukazuje da je neto količina kretanja prenesena u pravcu sloja sa nižom brzinom). Konačan fluks količine kretanja između slojeva će biti:

$$-\frac{1}{2} N \bar{w}_x m \lambda_x \frac{du}{dx} = -\frac{1}{2} \varrho \bar{w}_x \lambda_x \frac{du}{dx} = -\frac{\bar{w}_x \lambda_x}{2} \cdot \frac{d(u\varrho)}{dx}$$

Kako je neto fluks količine kretanja kroz površinu PQ identičan sa naponom smicanja duž površine, to se može pisati

$$\tau = -\frac{w_x \lambda_x}{2} \cdot \frac{d(u\varrho)}{dx} \quad (25)$$

Ako se uporedi izraz (25) sa izrazom (24), vidi se da $\bar{w}_x \lambda_x / 2$ odgovara kinematičkom viskozitetu ν . Istovremeno, ako se uporedi sa jednačinom (2), vidi se da je ν identično sa D . Istim načinom rezonovanja, korišćenjem teorije idealnog gasa a na osnovu modela molekularne difuzije (sl. 1) može da se posmatra i prelaz toplote (energije) iz jednog u drugi sloj kad se slojevi nalaze na različitim temperaturama. U tom slučaju toplotni fluks je:

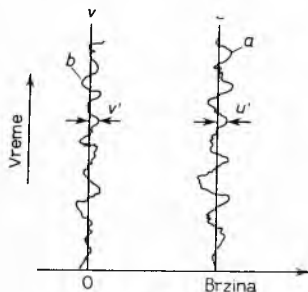
$$q = -\frac{\bar{w}_x \lambda_x}{2} \cdot \frac{d(\varrho c_p \vartheta)}{dx} \quad (26)$$

te se upoređivanjem jednačine (26) s jednačinama (23) i (25) na osnovu ovako idealizovanog modela zaključuje da je

$$D = \nu = a = \frac{\bar{w}_x \lambda_x}{2} \quad (27)$$

U hemijskom inženjerstvu su veoma česti slučajevi simultanog prenošenja toplote, mase i količine kretanja ili po dva od ovih, te dolaze do izražaja odnosi pojedinih difuzivnosti, tako npr. ν/a je Prandtlov broj Pr; a ν/D je Schmidtov broj Sc. Prema prethodnom razmatranju, za idealni gas ovi kriterijumi su ravni jedinici, ali za realne gasove vrednosti su uglavnom nešto manje od 1, a za tečnosti, za koje upotrebljeni model ne važi, mogu da budu znatno veće od 1.

Turbulentno strujanje. Za razliku od laminarnog strujanja koje je slojevito i kod koga do prelaza iz sloja u sloj dolazi, kao što je pokazano, isključivo mehanizmom molekularne difuzije, pri turbulentnom strujanju dolazi od prodora iz sloja u sloj pojavom naglog skretanja čestica fluida od osnovnog pravca strujanja. Zbog ovakvog intenzivnog mešanja fluida dolazi do znatno (obično 100...1000 puta) intenzivnijeg prenošenja mase i toplote u poređenju sa molekularnom difuzijom. Ako fluid turbulentno struji u pravcu y (sl. 1) nekom srednjom brzinom \bar{u} , može se uočiti da se brzina u kratkim vremenskim intervalima menja i to nepravilno. Prosečno odstupanje od srednje brzine \bar{u} neka je u' , tako da je u jednom trenutku brzina $\bar{u} + u'$ a u drugom $\bar{u} - u'$. Ova promena od srednje brzine naziva se *odstupajuća brzina* (sl. 13). Na prvi pogled poprečno na pravac kretanja fluida ne bi se očekivalo strujanje; međutim, s obzirom na pulzacije u pravcu strujanja javljaju se odgovarajuće pulzacije i poprečno na taj pravac, i ako se opet poprečni pravac označi sa x , brzina pri pulzacijama u tom smeru bila bi $\pm v'$ (sl. 13 b). Srednja vrednost ove brzine je nula. Pulzacije u pravcu y po intenzitetu moraju biti ravne pulzacijama u pravcu x budući da su jedne drugim uslovljene, ali u pogledu pravca ne moraju biti uslovljene, tako da je samo $|u'| = |v'|$.



Sl. 13

Pojava brzine v' upravo uslovljava pojavu vrtloga, tj. kretanja grupe čestica poprečno na osnovni pravac strujanja fluida.

Egzistencija vrtloga i njihovo kretanje određeni su brzinom v' i putem od mesta postanka do mesta iščezavanja. Neka se (sl. 1) slojevi 1 i 2 kreću u turbulentnoj masi srednjim brzinama \bar{u}_1 i \bar{u}_2 . Ako u jednom od slojeva dođe do odstupajuće brzine $\pm u'$, odmah će doći do izražaja brzina $\pm v'$ i stvoriće se vrtlog. Vrtlog će nestati kada pređe u susjedni sloj koji se kreće drugom srednjom brzinom nego sloj u kome je vrtlog nastao. Neka je srednja brzina u sloju 1 baš $\bar{u}_1 = \bar{u}_2 + u'$. Ako se u sloju 2 trenutno javi odstupajuća brzina u' , stvoriće se vrtlog koji će brzinom v' preći u susjedni sloj. Ukoliko je to sloj 1 gde je srednja brzina \bar{u}_1 , vrtlog će nestati prešavši u pravcu x put l_x . Odavde izlazi, budući da je $\bar{u}_1 = \bar{u}_2 + l_x \frac{du}{dx}$, da je $u' = l_x \frac{du}{dx}$. Put l_x koji pređe vrtlog, ovako definisan, naziva se Prandtlov put mešanja. Prandtlov put mešanja se razlikuje od stvarnog vrtložnog puta jer pretpostavlja konstantan brzinski gradijent.

Ako se analizira sada količina kretanja koja se vrtložnom difuzijom prenese iz sloja u sloj, korišćenjem istog modela i načina razmatranja kao kod laminarnog strujanja, dobija se analogi izraz:

$$\tau = -\frac{v' l_x}{2} \frac{d(u\varrho)}{dx} \quad (28)$$

Izraz $\frac{v' l_x}{2} = \epsilon$ predstavlja *vrtložnu difuzivnost* te je:

$$\tau = -\varrho \epsilon \frac{du}{dx}$$

Za sistem gde dolazi do izražaja i laminarno i turbulentno strujanje ukupni prenos količine kretanja se ostvaruje i molekularnim mehanizmom u laminarnom delu i vrtložnim mehanizmom u turbulentnom delu, te je ukupan prenos količine kretanja:

$$\tau = -(\eta + \varrho \epsilon) \frac{du}{dx} = -(\nu + \epsilon) \frac{d(u\varrho)}{dx} \quad (29)$$

Dok η odn. ν zavise samo od temperature i za izotermni tok u svakoj tački su konstantni, ϵ prema ovakvom mehanizmu je nezavisno od osobina fluida i zavisi samo od stepena turbulencije. Direktno merilo stepena turbulencije je l_x . Najtipičniji primer gde dolazi do izražaja obrazac (29) je u glatkoj cevi gde se fluid turbulentno kreće. Korišćenjem von Kármánovih izraza (I) (II) (III) dobija se brzina u pojedinim tačkama preseka voda a na osnovu toga lako je odrediti i ϵ u tim tačkama. Vrednosti koje se dobijaju za ϵ ovim putem samo su aproksimativne i ne mogu se smatrati egzaktnim, što potiče od empirijskih koeficijenata u von Kármánovim izrazima. Kvalitativni zaključak koji može da se izvede jest da u laminarnom podsluju vlada molekularni mehanizam difuzije te je ν znatno veće od ϵ . U prelaznoj oblasti ν i ϵ su istog reda veličine a u turbulentnoj masi ϵ je znatno veće od ν .

Ako se po analogiji sa prenošenjem količine kretanja posmatra prenošenje mase u turbulentnim uslovima, na mesto gradijenta količine kretanja $\frac{d(u\varrho)}{dx}$ stupiče koncentracijski gradijent $\frac{dc_A}{dx}$. Maseni fluks koji je prema tome nastao u turbulentnoj oblasti vrtložnom difuzijom može da se izrazi kao

$$N_A = -\epsilon \frac{dc_A}{dx} \quad (30)$$

Ukupni prenos mase stoga iznosi:

$$N_A = -(D + \epsilon) \frac{dc_A}{dx} \quad (31)$$

Analogo ovom toplotni fluks prenesen vrtložnom difuzijom iznosi:

$$q = -\epsilon \frac{d(\varrho c_p \vartheta)}{dx} \quad (32)$$

a ukupni toplotni fluks:

$$q = -(a + \epsilon) \frac{d(\varrho c_p \vartheta)}{dx} = -(\lambda + \epsilon \varrho c_p) \frac{d\vartheta}{dx} \quad (33)$$

U svim ovim slučajevima, s obzirom na teorijski prilaz i mehanizam koji je pretpostavljen, vrtložna difuzivnost je obeležena zajedničkom oznakom ϵ . Međutim, praktično se pokazalo da su vrtložne difuzivnosti za prenošenje količine kretanja, toplote i mase različite, što se s obzirom na suštinsku fenomenološku razliku između tih pojava moglo i očekivati. U novije je vreme

Martinelli dao opis turbulentnog jezgra iz koga proizlazi da su pomenute difuzivnosti ($\epsilon_r, \epsilon_N, \epsilon_q$) različite, ali među sobom u linearnoj zavisnosti.

Kako se vidi iz prethodnih izlaganja, molekularna i vrtložna difuzija pri turbulentnom strujanju fluida jako se prepliću, te nije moguće tačno odrediti granice pojedine difuzivnosti. Stoga su danas u proračunima trenja, prenošenja mase i prenošenja toplote još uvek u upotrebi eksperimentalno određeni koeficijenti trenja, prenosa toplote i prenosa mase. Fanningov faktor f definisan je kao koeficijent srazmernosti između napona smicanja i kinetičke energije fluida po jedinici zapremine:

$$\tau = f \frac{u_{sr}^2 \rho}{2},$$

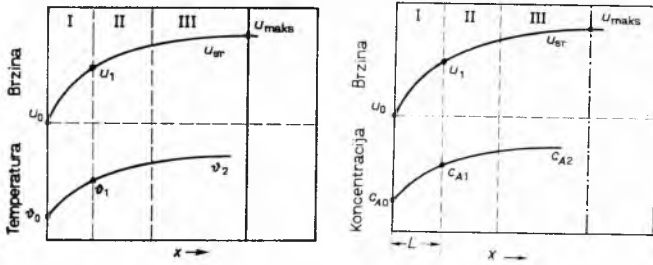
koeficijent prenošenja toplote kao koeficijent srazmernosti između toplotnog fluksa i razlike temperature koja ga izaziva:

$$q = \alpha \Delta t,$$

a koeficijent prenošenja mase k , analogo, kao koeficijent srazmernosti između masenog fluksa i razlike koncentracije:

$$N_A = k \Delta c.$$

Na slikama 14 i 15 upoređene su krive raspodele brzina i temperature odn. koncentracije u cevi kroz koju fluid protiče. Na slici



SI. 14

SI. 15

14 toplota prelazi od fluida koji protiče ka zidu cevi. Fourierov izraz u ovom slučaju za prelaz toplote glasi:

$$q = \alpha (t_2 - t_0);$$

pri tom je α koeficijent prenošenja toplote. Analogo ovome, na slici 15 prikazano je prenošenje mase komponente A od središta mase fluida koji protiče ka zidu cevi. Izraz u ovom slučaju za prenos mase glasi:

$$N_A = k (c_{A2} - c_{A0}).$$

Koeficijenti prenošenja toplote i mase zavise od velikog broja faktora koji karakterišu geometriju sistema, fizičke osobine fluida i uslove njegovog strujanja. Dimenziona analiza omogućava da se u jednačinama zavisnosti koeficijenata α i k od pomenutih faktora:

$$\alpha = \varphi(\lambda, c_p, \eta, \rho, d, u_{sr}), \quad (34)$$

$$k = \psi(D, \eta, \rho, d, u_{sr}),$$

broj promenljivih svde na svega po tri, te bezdimenzione (kriterijalne) jednačine glase:

$$Nu = \varphi'(Re, Pr) \text{ za prenošenje toplote i}$$

$$Sh = \psi'(Re, Sc) \text{ za prenošenje mase.}$$

[Nu, Re, Pr, Sh i Sc su kriteriji Nusseltov, Reynoldsov, Prandtlov, Sherwoodov i Schmidtov: $Nu = \alpha d/\lambda$, $Re = d u_{sr} \rho/\eta = du_{sr}/\nu$, $Pr = \eta c_p/\lambda = \nu/\alpha$, $Sh = k d/D$, $Sc = \eta/\rho D = \nu/D$ (v. Dimenzijska analiza)] ali i pored toga, eksperimentalno određivanje koeficijenata α i k ostaje spojeno sa mnogim teškoćama, i u svakom je slučaju teže nego određivanje faktora trenja. S obzirom na analogiju između fenomena prenošenja količine kretanja, toplote i mase, postavilo se pitanje da li bi se eksperimentalni rezultati dobijeni pri određivanju koeficijenta jednog od tih prenosa mogli iskoristiti za izračunavanje koeficijenta drugog prenosa. Reynolds je već 1874 postavio jednačinu za izračunavanje koeficijenta prenošenja toplote iz faktora trenja. Ta je jednačina nazvana Reynoldsovom analogijom; ovaj je naziv proširen i na analogu jednačinu za izračunavanje koeficijenta prenošenja mase iz faktora trenja, koja je postavljena kasnije.

Do izraza za Reynoldsovu analogiju između prenosa toplote i prenosa količine kretanja može se doći ako se, prema zakonima sličnosti, postulira jednakost odnosa između analogih veličina u oba prenosa: s jedne strane (sl. 14), toplotnog fluksa $\alpha(\vartheta_2 - \vartheta_0)$ i količine toplote koja stoji na raspolaganju za prenos fluidom, $W c_p (\vartheta_2 - \vartheta_1)$ (gde je W maseni protok fluida), a s druge strane, fluksa količine kretanja ka zidu (napona smicanja) τ_0 i količine kretanja koja stoji na raspolaganju za prenos fluidom, $W(u_{sr} - 0)$:

$$\frac{\alpha(\vartheta_2 - \vartheta_0)}{W c_p (\vartheta_2 - \vartheta_0)} = \frac{\tau_0}{W u_{sr}}.$$

Odavde sledi:

$$\alpha = \frac{\tau_0 c_p}{u_{sr}}$$

ili, s definicionom jednačinom Fanningovog faktora trenja f :

$$\alpha = f \frac{u_{sr} \rho c_p}{2}.$$

Analogo se dobija Reynoldsova analogija za prenos mase. Fluks mase je $k(c_{A2} - c_{A0})$ a raspoloživa masa koju nosi fluid $\frac{W}{\rho}(c_{A2} - c_{A0})$, pa je Reynoldsova analogija prenosa mase i količine kretanja:

$$\frac{k(c_{A2} - c_{A0})}{\frac{W}{\rho}(c_{A2} - c_{A0})} = \frac{\tau_0}{W u_{sr}}; \quad (35)$$

odgovarajućom zamenom dobija se

$$k = f \frac{u_{sr}}{2}. \quad (36)$$

Budući da je $\alpha/u_{sr} \rho c_p = Nu/Re Pr = St$ — Stantonov broj, Reynoldsova se analogija može pisati u kriterijalnom obliku

$$St = \frac{f}{2}.$$

ili, sa $\frac{k}{u_{sr}} = \frac{Sh}{Re Sc} = St'$ (maseni Stantonov broj):

$$St' = \frac{f}{2}.$$

Reynoldsova analogija za sva tri prenosa glasi prema tome:

$$St = St' = \frac{f}{2},$$

odnosno

$$\frac{\alpha}{\rho c_p u_{sr}} = \frac{k}{u_{sr}} = \frac{\tau}{u_{sr}^2 \rho}.$$

Glavni je nedostatak Reynoldsove analogije što ne vodi računa o razlici mehanizama prenošenja molekularnom i vrtložnom difuzijom. Ovaj nedostatak pokušala je da donekle otkloni Prandtl-Taylorova analogija u kojoj je svaki mehanizam posmatran posebno. Po ovoj analogiji je uzeto da se u turbulentnoj i prelaznoj oblasti prenos odigrava vrtložnom difuzijom a u laminarnom sloju molekularnom difuzijom. Kroz laminarni sloj prenos mase je određen jednačinom (sl. 15):

$$N_A = D \frac{(c_{A1} - c_{A0})}{L}. \quad (37)$$

Kako je laminarni sloj obično veoma tanak, može se postaviti za napon smicanja da je $\tau = \tau_0$, te se po integriranju izraza za prenošenje količine kretanja molekularnim mehanizmom dobija: $u_1 - 0 = L \tau_0/\eta$; odavde je debljina sloja L : $L = \eta u_1/\tau_0$. Zamenom napona smicanja τ_0 izrazom sa faktorom trenja daje:

$$L = \frac{2 \eta u_1}{f u_{sr}^2 \rho}.$$

a kada se to uvrsti u izraz (37), dobija se:

$$N_A = \frac{D f u_{sr}^2 \rho}{2 \eta u_1} (c_{A1} - c_{A0}). \quad (38)$$

Kako je laminarni sloj, što je već rečeno, veoma tanak, to se praktično sva masa fluida W kreće u turbulentnoj oblasti (i prelaznoj, koja je obuhvaćena u ovoj analogiji turbulentnom). Time se može uzeti da je i srednja brzina u_{sr} upravo brzina turbulentne oblasti. Količina kretanja koja je na raspolaganju

do granice sa laminarnom oblašću je $W(u_{sr} - u_1)$, tako da se sa koeficijentom prenosa mase samo u turbulentnoj oblasti k_t može da postavi relacija (35):

$$\frac{k_t (c_{A2} - c_{A1})}{W} = \frac{\tau_0}{W(u_{sr} - u_1)}$$

Iz toga sledi da je koeficijent turbulentnog prenosa mase:

$$k_t = \frac{\tau_0}{(u_{sr} - u_1) \varrho} = \frac{f u_{sr}^2 \varrho}{2(u_{sr} - u_1) \varrho} = \frac{f u_{sr}^2}{2(u_{sr} - u_1)}$$

a s njime fluks mase komponente A:

$$N_A = k_t (c_{A2} - c_{A1})$$

ili

$$N_A = \frac{f u_{sr}^2}{2(u_{sr} - u_1)} (c_{A2} - c_{A1}) \quad (39)$$

Iz jedn. (38) sledi:

$$(c_{A1} - c_{A0}) = \frac{2 N_A \eta u_1}{D f u_{sr}^2 \varrho} \quad (38')$$

iz jedn. (39):

$$(c_{A2} - c_{A1}) = \frac{2 N_A (u_{sr} - u_1)}{f u_{sr}^2} \quad (39')$$

a iz jedn. (38') i (39'):

$$(c_{A2} - c_{A0}) = N_A \left[\frac{2 \eta u_1}{D f u_{sr}^2 \varrho} + \frac{2(u_{sr} - u_1)}{f u_{sr}^2} \right]$$

Kako je $N_A = k(c_{A2} - c_{A0})$, dobija se za koeficijent k izraz

$$k = \frac{1}{\frac{2 \eta u_1}{D f u_{sr}^2 \varrho} + \frac{2(u_{sr} - u_1)}{f u_{sr}^2}}$$

Ako se i brojitelj i imenitelj pomnoži sa $\frac{f u_{sr}}{2}$, dobija se:

$$k = \frac{\frac{f u_{sr}}{2}}{\frac{u_1}{u_{sr}} \frac{\eta}{D \varrho} + 1 - \frac{u_1}{u_{sr}}} \quad (40)$$

Izraz $\frac{\eta}{D \varrho} = Sc$ je Schmidtov broj; ako je ravan 1, izraz (40) se svodi na izraz dobijen Reynoldsovom analogijom (36). Kao što je ranije spomenuto za Prandtlov broj, tako i njemu analogi Schmidtov broj samo je za gasove blizak jedinici; drugim rečima, Reynoldsova analogija može samo u tom slučaju da se upotrebi.

Sa analizom analogije išlo se dalje; njome se bavio — i još uvek se bavi — velik broj istraživača. Von Kármán je na osnovu svoje tri jednačine za laminarnu, prelaznu i turbulentnu oblast dao i svoju odgovarajuću analogiju. Martinellijeva analogija osniva se na zaključku tog autora o linearnoj zavisnosti između vrtložnih difuzivnosti. Jedan od važnih zaključaka koji se danas u inženjerskim proračunima veoma mnogo koristi potiče još od Chiltona i Colburna (1934). Oni su pokazali da se čitav izraz u imenitelju u jednačini (40) može da zameni sa $Sc^{2/3}$, te jednačina (40) postaje:

$$\frac{k}{u_{sr}} Sc^{2/3} = \frac{f}{2} = j_D \quad (41)$$

j_D je tzv. faktor prenosa mase i funkcija je, baš kao i faktor trenja $f/2$, Reynoldsovog broja. Budući da je $k/u_{sr} = Sh/Re Sc$, može se jedn. (41) izraziti kao kriterijalna jednačina:

$$\frac{k}{u_{sr}} Sc^{2/3} = \frac{Sh}{Re Sc^{1/3}} = j_D = \frac{f}{2} = \psi(Re) \quad (42)$$

Potpuno isti postupak primenjen je i u slučaju toplote. Po Prandtlovo-Taylorovoj analogiji izraz (40) u slučaju toplote glasi:

$$\alpha = \frac{\frac{f u_{sr} \varrho c_p}{2}}{\frac{u_1}{u_{sr}} \frac{c_p \eta}{\lambda} + 1 - \frac{u_1}{u_{sr}}} \quad (43)$$

Ako se po Chilton-Colburnovoj koncepciji čitav imenitelj u izrazu (43) zameni sa $Pr^{2/3}$, dobija se faktor prenosa toplote j_H .

$$\frac{\alpha}{u_{sr} \varrho c_p} Pr^{2/3} = \frac{Nu}{Re Pr^{1/3}} = j_H = \frac{f}{2} = \psi(Re) \quad (44)$$

Upoređujući jednačinu (42) sa jednačinom (44) može se zaključiti da je $j_D = j_H = \frac{f}{2}$.

Ovo praktično znači da ukoliko je poznata kriterijalna jednačina za jedan od fenomena prenosa, moguće je na osnovu gornje analogije odrediti kriterijalnu jednačinu za druga dva fenomena prenosa u sličnom sistemu. Tako je npr. utvrđeno da je faktor trenja $f/2$ pri strujanju fluida u glatkoj cevi, u oblasti Re-brojeva od 5000 do 200 000 ravan: $\frac{f}{2} = 0,023 Re^{-0,2}$; zamenom u izraze (42) odn. (44) dobija se:

$$Sh = 0,023 Re^{0,8} Sc^{1/3},$$

odnosno

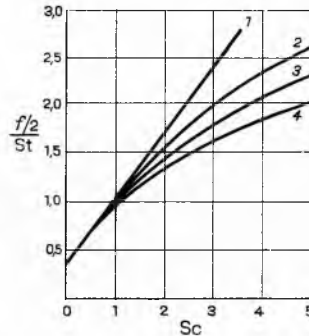
$$Nu = 0,023 Re^{0,8} Pr^{1/3},$$

iz čega sledi:

$$k = 0,023 \frac{u_{sr}^{0,8} D^{0,87}}{d^{0,2} \nu^{0,47}}$$

$$\alpha = 0,023 \frac{\varrho^{0,8} u_{sr}^{0,8} \lambda^{0,87}}{d^{0,2} \eta^{0,47}}$$

Da bi se videlo koja se tačnost može očekivati od praktične primene analogije između prenošenja količine kretanja, mase i toplote, na sl. 16 prikazan je od-



Sl. 16
1 Prandtl, 2 Colburn, 3 Kármán,
4 Gilliland

nos $\frac{f/2}{St}$ koji je ravan 1 prema Reynoldsovoj analogiji, prema Prandtlovoj $1 + (Sc - 1) u_1/u_{sr}$, $Sc^{2/3}$ prema Colburnovoj, a ravan $1 + Re^{-1/8} [(Sc - 1) + \ln [1 + \frac{2}{3}(Sc - 1)]]$ prema Kármánovoj — u zavisnosti od Sc , prema tri analogije i prema rezultatima eksperimentalnog ispitivanja prenošenja mase, koji se mogu prikazati empirijskom jednačinom: $f/2 = 0,85 Sc^{0,58}$ (Gilliland). Kako se vidi, svim navedenim analogijama kod niskih vrednosti Schmidtova broja eksperimentalne se vrednosti dosta dobro aproksimiraju, a za visoke vrednosti najviše im se približava Kármánova jednačina.

Koeficijent trenja se praktično meri padom pritiska duž sistema u kome fluid protiče. Ukoliko se radi o pravim glatkim cevima, sav energetski gubitak odlazi na savlađivanje napona smicanja unutar fluida i o zidove cevi. Međutim, veoma često sistem kroz koji fluid protiče sadrži izvesna tela (tipičan je primer kolona sa punjenjem); u tome slučaju na pad pritiska pored površinskog trenja o zidove cevi utiče i otpor oblika prepreke. Ovo u fenomenološkom pogledu suštinski menja situaciju i analogija ne može da se potpuno primeni. Faktor trenja $f/2$ počinje da se bitno razlikuje od faktora prenosa mase i toplote. Zanimljivo je zapaziti da u većini slučajeva faktor prenosa toplote j_H i faktor prenosa mase j_D ipak i u tom slučaju ostaju manje ili više ravnani jedan drugome.

NESTACIONARNA DIFUZIJA

U prethodnim razmatranjima fenomena difuzije, kako molekularne tako i vrtložne, pošlo se od pretpostavke da se proces difuzije odvija pod stacionarnim uslovima. Stacionarni uslovi u ovom slučaju znače konstantan maseni fluks N_A kroz posmatrani sloj. Međutim, ako maseni fluks nije konstantan već postoji razlika između fluksa koji u sloj uđe i onog koji iz posmatranog sloja izade u pravcu difuzije, onda je (po zakonu o održanju mase) jasno da će morati da dođe do nagomilavanja mase u posmatranom sloju ili do smanjenja količine mase u njemu. Ova pozitivna ili negativna akumulacija zavisi od razlike u fluksovima mase.

Neka se posmatra u nepokretnoj sredini, u kojoj nastaje prelaz materije molekularnom difuzijom, elementarni paralelepiped s ivicama dužine dx , dy , dz (sl. 17), orijentisan bilo kako pre-

ma pravcu difuzije. Označe li se sa m_x, m_y, m_z količine mase koje ulaze u paralelepiped kroz strane normalne na pravce x, y i z za neko elementarno vreme dt , a sa $m_{x+dx}, m_{y+dy}, m_{z+dz}$ količine mase koje iz njega izlaze za to vreme kroz suprotne paralelne strane, priraštaj mase u paralelepipedu za vreme dt biće prikazan jednačinom:

$$dm = (m_x - m_{x+dx}) + (m_y - m_{y+dy}) + (m_z - m_{z+dz}). \quad (45)$$

Ako je $dm = 0$, tj.

$$m_x + m_y + m_z = m_{x+dx} + m_{y+dy} + m_{z+dz}$$

difuzija je stacionarna, ako je $dm \neq 0$, ona je nestacionarna. Pri nestacionarnoj difuziji prema jedn. (45) koncentracija difundovane komponente promeni se za $\frac{\partial c}{\partial t} dt$. Prema Fickovom zakonu molekularne difuzije važi za smer x :

$$m_x = -D \frac{dc}{dx} A t,$$

gde je A površina u pravcu difuzije kroz koju masa prolazi, ili, sa $A = dy dz$:

$$m_x = -D \frac{\partial c}{\partial x} \cdot dy dz dt$$

a

$$\begin{aligned} m_{x+dx} &= -D \frac{\partial (c + \frac{\partial c}{\partial x} dx)}{\partial x} dy dz dt = \\ &= -D \frac{\partial c}{\partial x} dy dz dt - D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} dx dy dz dt. \end{aligned}$$

Na isti način se mogu postaviti izrazi i za $m_y, m_{y+dy}, m_z, m_{z+dz}$. Zamenom ovih izraza u jednačinu (45) dobija se

$$dm = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) dx dy dz dt. \quad (46)$$

Priraštaj mase dm se može izraziti proizvodom zapremine elementarnog paralelepipeda i priraštaja koncentracije:

$$dm = \frac{\partial c}{\partial t} dt dx dy dz. \quad (47)$$

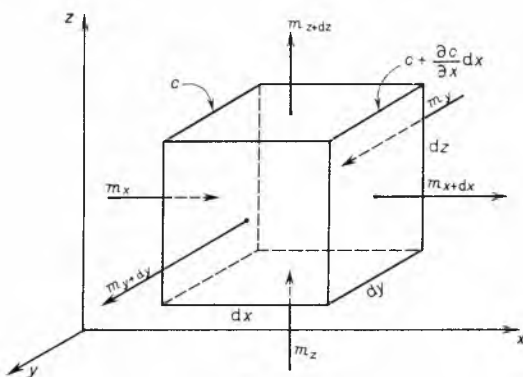
Izjednačujući jednačine (46) i (47) dobija se:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right). \quad (48)$$

Jednačina (48) poznata je kao diferencijalna jednačina molekularne difuzije ili kao *drugi Fickov zakon*. Ukoliko je difuzija u jednom smeru, jednačina (48) postaje

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2}.$$

Ona prikazuje u stvari isto što i prvi Fickov zakon (jedn. 1), s time da je u njoj zavisna varijabla, umesto fluksa, promena koncentracije, koju je mnogo lakše eksperimentalno odrediti. Ako



Sl. 17

se posmatrani paralelepiped (sl. 17) nalazi u fluidu koji protiče, dolazi pored molekularne difuzije do izražaja i difuzija usled strujanja, te jednačina (34) postaje:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial c}{\partial x} v_x + \frac{\partial c}{\partial y} v_y + \frac{\partial c}{\partial z} v_z = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right). \quad (49)$$

Leva strana jednačine (49) se obično obeležava sa $\frac{\mathcal{D}c}{\mathcal{D}t}$ i naziva supstancijalni izvod te je:

$$\frac{\mathcal{D}c}{\mathcal{D}t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right), \quad (50)$$

što predstavlja diferencijalnu jednačinu konvektivne difuzije. Opšta rešenja jednačine (48) i (50) nisu poznata izuzev za izvesne jednostavnije slučajeve. Primenom teorije sličnosti na ove jednačine kao i na jednačinu uslova na granici faza, prelazi se takode na kriterijalnu jednačinu.

DIFUZIJA KAO INDUSTRIJSKA OPERACIJA ZA RAZDVAJANJE GASNIH SMEŠA

Razlike u brzini kojom pojedini sastojci gasne smeše difunduju unutar same smeše, ili kroz dodati gas razdvajač, ili pod dejstvom gradijenta temperature, ili pod dejstvom gradijenta pritiska, mogu se iskoristiti za razdvajanje gasnih smeša u laboratorijskom i industrijskom merilu. (Razdvajanje tečnih smeša na isti način retko dolazi u obzir zbog male brzine difuzije u tečnostima.) U gotovo svim tim slučajevima razdvajanje smeše osniva se na procesima koji su načelno nepovratni (ireverzibilni), za razliku od klasičnih »difuzionih operacija«, kao što su adsorpcija, apsorpcija, rektifikacija itd., koje su teorijski reverzibilne; stoga razdvajanje smeša difuzijom ima vrlo mali termodinamički stepen iskorištenja, pa se može industrijski primeniti samo u srazmerno retkim slučajevima, kad ne postoje efikasnije metode razdvajanja smeša, kad je dobiveni proizvod vrlo dragocen ili je energija raspoloživa na izuzetno niskoj ceni. Takvi su slučajevi, npr., razdvajanje smeša izotopa, razdvajanje smeša plemenitih gasova, izdvajanje vodonika ili helijuma iz gasne smeše u koksarama.

Industrijske operacije koje upotrebljavaju difuziju za razdvajanje smeša jesu *difuzija kroz membranu*, *difuzija s gasom razdvajačem*, *toplotna difuzija* (termodifuzija) i *difuzija pod dejstvom pritiska*.

Difuzija kroz membranu koristi se za razdvajanje gasnih smeša pojavom tzv. molekularne efuzije. U sudu koji sadrži smešu dva gasa u toplotnoj ravnoteži s okolinom, molekuli gasa s manjom molekulskom masom brži su u svom toplotnom kretanju i (u odnosu na svoju koncentraciju) češće se sudaraju sa zidovima suda nego molekuli gasa s većom molekulskom masom. Ako zidovi suda imaju rupice dovoljno velike da kroz njih mogu proći pojedini molekuli, ali ne toliko velike da kroz njih može gas izlaziti strujom (tj. rupice kojima je prečnik reda veličine srednjeg slobodnog puta molekula), molekuli manje molekulske mase pri sudarima sa zidom češće će nego molekuli veće molekulske mase nailaziti na rupice i kroz njih izlaziti iz suda, pa će se gasna smeša razdvojiti na »tešku« frakciju u sudu i »laku« frakciju izvan suda. Takvo prolaženje kroz sitne rupice naziva se molekularnom efuzijom. Relativna učestalost kojom (uz jednaku molarnu koncentraciju) molekuli različitih komponenata prolaze efuzijom kroz rupice srazmerna je srednjoj brzini njihovog molekularnog kretanja; kako je srednja kinetička energija $m v^2/2$ svih molekula jednaka, srednja brzina molekula, a prema tome i relativna učestalost prolaženja molekula kroz rupice, srazmerna je drugom korenu njihove mase. Koefficient obogaćenja lake frakcije binarne smeše, odnos relativnih učestalosti prolaženja molekula njezinih komponenata kroz rupičastu pregradu, jednak je, dakle, drugom korenu iz odnosa njihovih molekulskih masa. Kako odnos molekulskih masa pri razdvajanju izotopa po pravilu nije mnogo veći od 1, i obogaćenje postignuto pri molekularnoj efuziji samo jednim prolazom kroz rupičastu pregradu malo je.

Industrijski se razdvajanje efuzijom (difuzija kroz membranu) provodi kontinuirano tako da smeša gasa struji mimo poroznog zida pod pritiskom povišenim u odnosu na pritisak s druge strane zida. Da bi se postigao dovoljno velik stepen razdvajanja smeše, primenjuje se velik broj elemenata spojenih u kaskadu kroz koju »teški« i »laki« gas struje u suprotnim smerovima.

Sl. 18 prikazuje najjednostavniji tip kaskade za takvu difuziju. U svaki element kaskade ulazi smeša teške frakcije iz na-

rednog višeg elementa i lake frakcije iz narednog nižeg, prethodno komprimovana s pritiska »nizvodne« strane efuzione pregrade na pritisak »uzvodne« strane; hladnjakom se smeši oduzima toplota kompresije.

Najspektakularniju primenu difuzije kroz membrane — i razdvajanja gasne smeše difuzijom uopšte — predstavljaju postrojenja za koncentrovanje fluorida urana $^{235}\text{UF}_6$ radi dobivanja U-235 za nuklearno oružje i mirnodopsku primenu nuklearne energije. Prvo takvo postrojenje, sagrađeno za vreme drugog svetskog rata u Oak Ridge, drž. Tennessee, USA, posle rata je znatno prošireno, a sagrađena su i dva nova postrojenja u USA, jedno u Vel. Britaniji i nepoznat broj u SSSR, Francuskoj i, valjda, Kini. Ta postrojenja sadrže kaskade od nekoliko hiljada elemenata i troše ogromne snage za pogon kompresora između elemenata. (God. 1956/57 tri američka postrojenja trošila su ~10% ukupne u USA proizvedene električne energije.) Cela kaskada radi pod vakuumom, da bi srednji slobodni putevi molekula smeše bili veliki u poređenju s prečnikom rupica u difuzionoj pregradi. Kao difuziona pregrada upotrebljava se membrana posebno radena za tu svrhu; ona ima na jedinicu površine vrlo velik broj vanredno sitnih pora.

Zbog toga što zahteva upotrebu velikog broja kompresora, izradu specijalnih membrana i rad u vakuumu, difuzija kroz membranu predstavlja vrlo skup proces i ne može da konkuriše difuziji sa gasom razdvajanjem ili toplotnoj difuziji kad se radi o razdvajanju gasnih smeša u laboratorijskom ili malom industrijskom merilu.

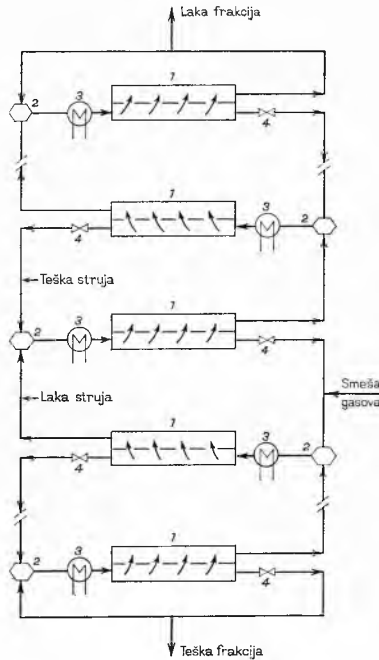
Difuzija sa gasom razdvajanjem koristi se za razdvajanje gasne smeše razlikom u brzini kojom sastojci smeše difunduju kroz neki treći gas s kojim se smeša dovodi u doticaj, tzv. gas razdvajaj. Princip te operacije prikazan je na sl. 19. Gasna smeša koju treba razdvojiti provodi se kroz jedan deo komore razdvojene sitastom pregradom na dva dela, a u suprotnom smeru struji u drugom delu komore gas razdvajaj. Gasna smeša na svom putu prima molekule gasa razdvajaj koji kroz sitastu pregradu u nju difunduju i istovremeno gubi sopstvene molekule koje difunduju u struju gasa razdvajaj. Kako se pri tom gubi iz gasa više molekula sastojka koji brže difunduje (»lakog« sastojka) nego ostalih sastojaka, struja gasa se obogaćuje sastojcima koji difunduju sporije (»teškim« sastojcima); tako obogaćena odvodi se sa dna unutrašnje komore, i pošto se kondenzatorom iz nje u tečnom stanju odvaja gas razdvajaj, ona izlazi kao teška frakcija. Gas razdvajaj (npr.

vodena para) struji kroz komoru primajući na svom putu molekule koji u njega difunduju iz struje gasa s druge strane pregrade (»teške struje») i difundujući sam jednim delom u tu struju; obogaćen lakim sastojkom smeše (kao »laka struja») vodi se u kondenzator, gde se odvaja od lake frakcije razdvojene gasne smeše. Odnos



Sl. 19

količina lake i teške frakcije reguliše se tako da se otvaranjem ili zatvaranjem ventila na izlazu lake struje udešava razlika pritiska u obe struje.



Sl. 18

Konstruktivno, element za difuziju s gasom razdvajajem može biti izveden na različite načine: kao kolona kružnog preseka razdeljena cilindričnim sitastim pregradama u komore za obe struje gasova, ili kao cevni izmenjivač toplote, ili s ravnim, paralelno smeštenim sitastim pregradama, itd. Veći broj elemenata spaja se u kaskade tako da se svaki element napaja smešom teške frakcije iz prethodnog i lake frakcije iz narednog elementa, kao u difuziji kroz membrane. Predložene su i konstrukcije aparata tipa kolone (analoge punjenim kolonama difuzionih operacija); u njima iz centralne cevi s rupicama gas razdvajaj struji radialno celom visinom kolone kroz komore prstenastog preseka: najpre kroz komoru u kojoj odozdo nagore teče laka struja, pa kroz cilindričnu difuzijsku sitastu pregradu u komoru kroz koju teče odozgo nadole teška struja i na kraju se kondenzuje na unutrašnjoj površini kolone koja je spolja hlađena vodom. Prolazeći kroz unakrsnu struju gasa razdvajaj, laka se struja obogaćuje lakom komponentom i izlazi gore iz kolone, a teška struja se obogaćuje teškom komponentom i izlazi dole zajedno s kondenzovanim razdvajajem.

Kao difuziono sito mogu služiti metalne ploče s rupicama prečnika ~ 0,4 mm, fina metalna sita, porozne filterske ploče od metala ili aluminijum-oksida. Nije potrebno da sita imaju tako sitne otvore kao membrane za efuziju, ali je poželjno da otvori imaju prečnik ispod 10 μm jer je u tom slučaju lakše regulisati pad pritiska kroz sito nego kad su otvori veći. Difuziono sito u difuziji sa gasom razdvajajem nema onu bitnu ulogu koju ima rupičasta membrana u difuziji kroz membranu: ono predstavlja zapravo samo raspodeljivač za jednolični prolaz gasova koji jedan u drugi difunduju. Konstruisane su i kolone koje nemaju difuzionog sita.

Gas razdvajaj treba da je selektivan (tj. brzine difuzije komponenta gasne smeše u njemu treba da se među sobom dovoljno razlikuju), treba da ima veliku brzinu difuzije u obrađenoj gasnoj smeši i da se može lako odvojiti od produkata razdvajanja smeše. Po pravilu je selektivnost gasa razdvajaj to veća što mu je veća molekulska masa, ali je onda brzina difuzije manja. Najbolji je kompromis da gas razdvajaj i razdvojeni gas imaju približno istu molekulsku masu. Kad su sastojci smeše koja se razdvajaj gasovi koji se teško kondenzuju (npr. vodonik, azot), kao sredstvo za razdvajanje uzima se para koju je lako odvojiti kondenzacijom (npr. vodena para), kad su te komponente pare koje se lako kondenzuju, kao gas razdvajaj uzima se permanentniji gas, npr. ugljen-dioksid.

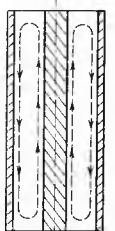
U dosadašnjim primenama difuzije s gasom razdvajajem radilo se pod atmosferskim pritiskom ili vakuumom od nekoliko desetina milimetara živinog stuba; moglo bi se raditi i pod pritiskom, ali što je pritisak viši to je teže održavati kritični pad pritiska kroz difuziono sito.

Difuzija s gasom razdvajajem primenjena je u manjem merilu za razdvajanje izotopa (neona, argona, azota, metana), a u većem merilu moglo bi uskoro doći do njene primene za odvajanje vodonika od drugih sastojaka gasa dobijenog suvom destilacijom uglja u koksarama, gde za pokrivanje energetskih potreba procesa ima na raspolaganju dovoljno otpadne toplote.

Termodifuzija (toplotna difuzija) je pojava koju je predskazao Enskog (1911) na osnovu svoje opšte teorije difuzionih procesa, a eksperimentalno potvrdio Chapman (1917); kao osnovu za postupak razdvajanja gasnih smeša koristili su je prvi Clusius i Dickel (1938). Ako u gasu postoji gradijent temperature, nastaje migracija molekula prema zakonu analogom Fickovom zakonu molekularne difuzije:

$$N_A = -D_t \frac{d\theta}{dx}$$

Koeficijent termodifuzije D_t je mali, retko iznosi više od 30% koeficijenta molekularne difuzije D a po pravilu je mnogo manji. Razlike u vrednostima koeficijenta termodifuzije pojedinih sastojaka gasne smeše predstavljaju osnovu za operaciju razdvajanja te smeše. Sl. 20 shematski je prikaz principa rada termodifuzione kolone po Clusiusu i Dickelu. Taj se aparat sastoji od visoke a uske cilindrične kolone prstenastog preseka, kojoj je unutrašnji zid grejan (električno ili parom) a spoljni zid hlađen (obično



Sl. 20

vodom). Usled prenošenja toplote kroz sloj gasa, u koloni uspostavlja se u radialnom pravcu gradijent temperature, koji opet prouzrokuje usled termodifuzije razlike između sastava gasne smeše u blizini unutrašnjeg i spoljnog zida kolone. Razlika temperature istovremeno izaziva konvekciono strujanje gasa naviše uz topli zid a naniže uz hladni, te nastaje cirkulacija gasa kako je prikazano strelicama na slici. To strujanje u suprotnim smerovima multiplikuje razliku koncentracije koja se može postići prostom termodifuzijom i omogućuje da se smeša u znatnoj meri razdvoji u koloni uobičajene visine. Po pravilu komponenta s većom molekulskom masom skuplja se na hladnom zidu; ako komponente imaju istu molekulsku masu, na hladnom zidu skuplja se ona od njih koja ima veće molekule.

Rastojanje između toplog i hladnog zida kolone upravo opisanog tipa obično se pravi što manje, a da pri tom ostaje jednolično; razlika temperature između zidova iznosi 200–300 °C. Postoje i kolone u kojima je topli zid zamenjen tankom žicom koja je zagrejana električnom strujom na mnogo višu temperaturu. Takvom kolonom, koja se sastojala od cevi prečnika ~ 1 cm i dužine 36 m, s grejanom žicom uzduž ose kao toplim zidom, Clusius i Dickel su 1939 razdvojili izotope hlora; dobijali su na jednoj strani kolone hlorovodonik sa 99,6% izotopa Cl-35, a na drugoj strani hlorovodonik sa 99,4% izotopa Cl-37.

Treći tip aparata, koji se obično upotrebljava za razdvajanje u tečnoj fazi, predstavlja kolona s paralelnim pločama. U njoj se tečnost nalazi u prostoru između dve ploče, od kojih je jedna greje a druga hladi.

U većini svojih primena termodifuzija je provedena u malim razmerama i diskontinualno. Obično se kolona napuni smešom gasova i podvrgne termodifuziji kroz dovoljno dugo vreme, a na vrhu i na dnu kolone nalaze se rezervoari u kojima se skupljaju frakcije dobijene razdvajanjem pojedinih šarža gasne smeše. Kako je protok kroz jednu kolonu mali, a i efekat razdvajanja nije velik, potrebno je radi dobijanja dovoljne količine produkta spojiti velik broj kolona paralelno i u kaskade. Zbog toga nije verovatno da bi termodifuzija mogla konkurisati gasnoj difuziji u slučajevima gde je potrebno izvoditi razdvajanje smeša u velikim razmerama. Međutim, kako su kolone za termodifuziju srazmerno jednostavne i jeftine i ne zahtevaju mnogo nadzora, za njih postoji potencijalno polje primene u razdvajanju teško razdvojivih kompleksnih smeša s komponentama gotovo jednake temperature ključanja i smeša termički stabilnih izomera i izotopa. Za termodifuziju je stoga zainteresovana industrija nafte, koja je prijavila znatan broj patenata za razdvajanje kompleksnih smeša termodifuzijom ne samo u gasnom, nego i u tečnom stanju.

Difuzija pod dejstvom pritiska. Razvoj kinetičke energije gasova doveo je do zaključka da se smeša gasova različite molekulske mase mora delimično razdvojiti na komponente ako je podvrgnuta gradijentu pritiska. Gradijent pritiska koji se uspostavlja u stubu smeše gasova pod dejstvom sile teže isuviše je mali da bi mogao prouzrokovati osetno razdvajanje; npr. da se postigne u polju sile teže obogaćenje prirodnog uran-fluorida fluoridom $^{235}\text{U}_\text{F}_6$ jednako obogaćenju postignutom u jednom jedinom elementu kaskade za difuziju membranom, bio bi potreban stub gasa od 400 m. Praktično upotrebljivi gradijenti pritiska postižu se u polju centrifugalne sile, te su za razdvajanje gasnih smeša difuzijom pod dejstvom pritiska primenjena oba u tehnici uobičajena načina uspostavljanja takvog polja: pomoću centrifuge i pomoću ciklona (v. *Centrifugiranje*, TE 2, str. 590 i *Čišćenje plinova*, str. 119). Sem toga vrše se i opiti razdvajanja gasnih smeša pod dejstvom gradijenta pritiska u struji gasa koji izlazi iz mlaznice. Difuzija pod dejstvom pritiska je jedina među operacijama razdvajanja smeša difuzijom koja predstavlja teorijski reverzibilan proces.

Gasnu centrifugu naročito su razvili u poslednje vreme, nezavisno, Nemci Groth i Zippe (od kojih je drugi posle drugog svetskog rata radio takode u USA i SSSR). Ona predstavlja cevnu centrifugu koja se okreće perifernom brzinom 300–350 m/s; kroz njenu sredinu prolazi stacionarna cev kojom se dovodi gasna smeša otprilike na pola puta između vrha i dna bubnja. Na pogodan način (Groth: grejanjem vrha i hladenjem dna bubnja, Zippe: rasporedom pregrada na vrhu i dnu bubnja) uspostavlja se cirkulacija gasa u bubnju koja ima za posledicu multiplikaciju efekta difuzije pod dejstvom pritiska na analogan način kako je to opisano

pri koloni za toplotnu difuziju. Laka i teška frakcija razdvojenog gasa prihvataju se na vrhu odn. na dnu bubnja stacionarnim sisaljka i odvođe kroz stacionarnu srednju cev, koja je smeštena koaksijalno sa dovodnom cevi. Gasne centrifuge rade u visokom vakuumu. Za postizanje dovoljnog stepena razdvajanja, veći se broj centrifuga spaja u kaskade.

Uspešnoj konstrukciji i pogonu gasne centrifuge suprotstavljaju se velike teškoće mehaničke prirode, pored teškoća u vezi sa sprečavanjem neželjene konvekcije gasa u bubnju i uspostavljanjem željene cirkulacije. Neki od problema konstrukcije rešeni su u velikoj meri da su pojedine centrifuge mogle uspešno raditi kroz izvesno — srazmerno kratko — vreme, ali, po svemu sudeći, treba rešiti još mnoge probleme pre nego što će se moći graditi kaskade cevnih centrifuga sposobne da konkurišu drugim difuzionim metodama razdvajanja gasnih smeša.

Vrtložna cev je aparat koji se za uspostavljanje gradijenta pritiska radi razdvajanja gasne smeše difuzijom koristi principom ciklona. To je cilindrična cev u koju se tangencijalno mlaznicom ubrizgava gasna smeša koju treba razdvojiti; gas struji u aksijalnom pravcu niz cev, zadržavajući pri tom obrtno kretanje koje je pri ubrizgavanju usmereno. Ako je pritisak dovoljno nizak (~ 5 mm Hg) i brzina strujanja dovoljno velika, strujanje je laminarno a u gasu se između periferije cevi i njene osi uspostavlja gradijent pritiska, koji ima za posledicu da se uspostavlja i razlika između koncentracije sastojaka smeše gasova na periferiji i u centralnom jezgrom koje praktično miruje. Na kraju cevi umetnut je u nju koncentrični odvajач koji odvaja centralno jezgro od perifernog gasa, tako da iz cevi izlaze dve frakcije, laka iz sredine a teža sa periferije. Eksperimenti su pokazali da je uz dati pritisak gasa ispred cevi protok kroz cev približno obrnuto, a odnos perifernog i centralnog pritiska približno upravo srazmerno srednjoj molekulskoj masi gasne smeše. Kako, usled trenja gasne struje sa mirujućim jezgrom i sa zidom cevi, gradijent pritiska — a time i stepen razdvajanja smeše — opada duž cevi, postoji za dati početni pritisak optimalna dužina cevi, a isto tako postoji za konstantne ostale faktore optimalni pritisak, optimalne dimenzije ulazne mlaznice i odvajачa na kraju cevi, optimalni prečnik cevi itd.

Vrtložna cev kao aparat za razdvajanje smeša izotopa nalazi se još u stadijumu istraživanja. Prema dosadašnjim rezultatima izgleda da bi u kaskadi vrtložnih cevi bili potrebni visoki odnosi kompresije gasa među stepenima, što znači da bi pogon takvih kaskada zahtevao velik utrošak snage.

Mlazna difuzija nalazi se danas u još ranijem stadijumu razvoja nego ostali postupci difuzije pod dejstvom pritiska. Kako je eksperimentalno utvrđeno, kad smeša gasova različite molekulske mase, na pogodan način ubrzana do blizu brzine zvuka, izlazi iz mlaznice u prostor gde vlada niži pritisak, u perifernom je delu mlaza gas obično, ali ne uvek, bogatiji lakšom komponentom. Ako se pred ušće mlaznice smesti odvajач koji razdvaja mlaz u periferni deo i jezgro, mogu se time dobiti dve odvojene frakcije različitog sastava. Teorija te pojave vrlo je zamršena i još je uglavnom nejasna. U dosadašnjim eksperimentima upotrebljene mlaznice i odvajачi imaju otvore reda veličine desetinke milimetra i cela se operacija odvija na niskom nivou pritiska (20–300 mm Hg), a odnos pritiska pri ekspanziji bio je od 30–300 : 1 za periferni gas i 7–50 : 1 za jezgro gasa. Iz svega toga može se zaključiti da bi i investicioni i pogonski troškovi za kaskadu difuzionih mlaznica mogli biti visoki.

LIT.: Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Москва-Ленинград 1945. — В. З. Бугаков, Диффузия в металлах и сплавах, Москва-Ленинград 1949. — К. Cohen, The theory of isotope separation as applied to the large-scale production of U-235, New York 1951. — R. M. Barrer, Diffusion in and through solids, London 1951. — J. O. Hirschfelder, Ch. F. Curtiss, R. B. Bird, Molecular theory of gases and liquids, London 1954. — R. E. Treybal, Mass transfer operations, New York 1955. — J. Crank, Mathematics of diffusion, Oxford 1956. — R. B. Bird, Theory of diffusion, u delu: T. B. Drew, J. W. Hoopes, Jr. (ed.), Advances in chemical engineering, vol. 1, New York 1956. — W. Jost, Diffusion, Methoden der Messung und Auswertung, Darmstadt 1957. — M. Benedict, Th. H. Pigford, Nuclear chemical engineering, New York 1957. — R. C. Reid, T. K. Sherwood, The properties of gases and liquids, New York 1958. — Y. S. Touloukian, Thermodynamic and transport properties of gases, solids and liquids, London 1959. — K. Schäffer, Statistische Theorie der Materie, Bd. I, Göttingen 1960. — W. Jost, Diffusion in solids, liquids, gases, New York 1960. — R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot, Transport phenomena, New York 1960. — H. London, Separation of isotopes, London 1961. — C. O. Bennett, J. E. Myers, Momentum, heat and mass transfer, New York 1962. — H. M. Schoen (ed.), New chemical engineering techniques, New York 1962. — S. B. Timmerman, Diffusion and membrane technology, New York-London 1962. — С. Еретинайдер, Свойства газов и жидкостей, Москва 1966.

D. Simonović R. Podhorsky