

Pomiar współczynnika dyfuzji w cieczach metodą gradientu stężenia

Wprowadzenie.

Przenoszenie cząsteczek ciała rozpuszczonego, wywołane różnicą stężeń, nosi nazwę dyfuzji. Zjawisko to zachodzi w jednej fazie aż do momentu, w którym stężenia ulegną wyrównaniu. Jeżeli faza ciekła jest nieruchoma lub porusza się ruchem laminarnym, wówczas dyfuzję określa się jako cząsteczkową. Przy ruchu burzliwym fazy ciekłej przenoszenie cząstek jest przyspieszane wirami i w tym przypadku dyfuzja nosi nazwę burzliwej.

Ilościowe ujęcie dyfuzji cząsteczkowej oparte jest na prawach podanych przez FICKA, rozwiniętych następnie przez MAXWELLA i STEFANA.

Dla układu izentropowego, niezależnie od wyboru układu współrzędnych, I prawo FICKA można zapisać w postaci:

$$\vec{J} = -D \vec{\text{grad}} C \quad (1)$$

gdzie:

J — strumień dyfundujący substancji czynnej w mieszaninie z innymi substancjami (ilość substancji przechodząca prostopadle przez jednostkową powierzchnię odniesienia w jednostce czasu)

C — ilość substancji w jednostce objętości [konc.molowa]

D — współczynnik dyfuzji [m^2/s]

Jeżeli wybierze się pewien element objętości we wnętrzu fazy i zastosuje do niego równanie bilansu składnika (zmiana stężenia w jednostce czasu równa jest rozbieżności strumienia J poprzez powierzchnię tego elementu), to otrzyma się równanie różniczkowe dyfuzji nieustalanej w postaci:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (2)$$

lub w zapisie wektorowym:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \nabla^2 C, \quad (2a)$$

które dla jednokierunkowej dyfuzji (w kierunku osi x), przy założeniu, że współczynnik dyfuzji nie zależy od stężenia, prowadzi do II prawa FICKA:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3)$$

Prawo to podaje związek między C , τ i x w postaci lokalnej (w pewnym punkcie). Aby otrzymać całościowy obraz zjawiska, należy rozwiązać równanie (3), tzn. znaleźć funkcję $C=C(x,y,z,\tau)$, która spełnia to równanie przy pewnych warunkach brzegowych.

Rozpatrzmy tylko przypadek dyfuzji w jednym kierunku, tzn. zagadnienie dyfuzji dla prostej nieskończonej. W tym celu musi się najpierw znaleźć rozwiązanie $C=C(x,\tau)$, które spełnia równanie (3) oraz warunki:

1. warunek początkowy:

$$C=0 \text{ z wyjątkiem punktu } x=0 \text{ dla } \tau=0$$

2. warunek brzegowy:

$$\text{dla } \tau=0 \text{ } C=0 \text{ dla } x \rightarrow \pm\infty$$

Rozwiązanie dla sformułowanego problemu ma postać:

$$C = \frac{s}{2\sqrt{\pi D \tau}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D\tau}\right) \quad (4)$$

i dla $s=1$ nosi nazwę funkcji źródła dla prostej nieskończonej.

Znając funkcję źródła dla prostej nieskończonej można znaleźć rozwiązanie dla dyfuzji na prostej nieskończonej przy dowolnym rozkładzie stężeń w chwili początkowej.

Można je zapisać następująco:

$$C(x,\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} C(\xi) \frac{1}{2\sqrt{\pi D \tau}} \exp\left[-\frac{(x-\xi)^2}{4D\tau}\right] d\xi \quad (5)$$

gdzie:

$C(\xi)$ — stężenie na prostej $-\infty < \xi < +\infty$ w chwili $\tau=0$.

Podaje ono obraz dyfuzji w postaci sumy funkcji elementarnych ξ źródeł rozłożonych wzdłuż prostej i zawierających w punkcie ilości substancji $s = C(\xi)d\xi$. Jeżeli przyjmie się następujący rozkład substancji w chwili początkowej:

$C=C_0$ dla $x<0$ i $C=0$ dla $x>0$ przy $\tau=0$, to otrzyma się

$$C(x,\tau) = \int_{-\infty}^0 C_0 \frac{1}{2\sqrt{\pi D \tau}} \exp\left[-\frac{(x-\xi)^2}{4D\tau}\right] d\xi = \frac{C_0}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D\tau}}\right] \quad (6)$$

gdzie:

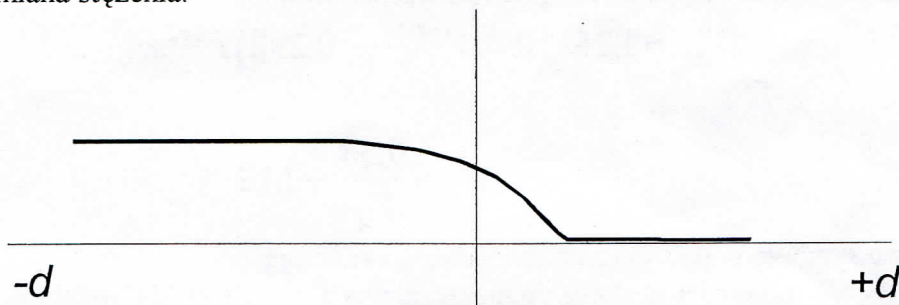
$$\operatorname{erf} y = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-z^2} dz \quad (6a)$$

Ostatnie równanie definiuje funkcję błędu GAUSSA, której wartości można znaleźć w tablicach matematycznych.

Przebieg dyfuzji dla postawionego problemu można prześledzić na rys 1, który podaje zachowanie się funkcji $C(x,\tau)$ dla kilku wybranych czasów.

Rys 1. Zachowanie się funkcji $C(x, \tau)$ dla różnych czasów procesu

Mając rozwiązanie powyższego problemu można przez pomiar stężenia C w różnych punktach x i w różnych momentach czasu τ , wyznaczyć współczynnik dyfuzji D . Otrzymane tutaj rozwiązanie odnosi się do prostej nieskończonej i jest rozwiązaniem asymptotycznym w stosunku do rozwiązań dla układów skończonych. Należy zatem określić warunki, jakie spełniać powinien układ skończony, aby można było z dobrym przybliżeniem zastosować wzory asymptotyczne. Wzory te można stosować, gdy wymiar liniowy układu jest na tyle duży, że w trakcie zjawiska dyfuzji na brzegach obszaru dyfuzyjnego $-d$ do $+d$ nie następuje zauważalna zmiana stężenia.



Rys 2. Rozkład stężenia w obszarze dyfuzyjnym

Nie dla każdego problemu dyfuzyjnego dla prostej te rozmiary liniowe będą takie same. Aby się o tym przekonać, można przeanalizować funkcję źródła. Zależy ona od zmiennej $x^2/4D\tau$. Jeśli większa część substancji rozchodzącej się od punktu źródłowego ma być zlokalizowana w obszarze wokół źródła, to $d^2/4D\tau \gg 1$ czyli $d \gg \sqrt{4D\tau}$. A więc wymagane rozmiary liniowe zależą od czasu obserwacji i współczynnika dyfuzji.

Dyfuzja w cieczech

Do wyrażenia prędkości dyfuzji w fazie ciekłej stosuje się te same wzory co dla fazy gazowej, zmieniając odpowiednio znakowanie. Takie postępowanie wynika z przyjęcia, że założenia wynikające z kinetycznej teorii gazów, na których opiera się równanie MAXWELLA-STEFANA

$$-\frac{dC_A}{dx} = a \cdot C_A \cdot C_B (u_A - u_B) \quad (7)$$

gdzie:

- u — prędkość liniowa cząsteczek w kierunku prostopadłym do płaszczyzny wyjściowej [m/s]
- C — stężenie składników w płaszczyźnie wyjściowej [kmol/m³]
- a — stała [ms/kmol]

można stosować bez zmian do cieczy. Prawdopodobieństwo takiego stanu istnieje dla roztworów silnie rozcieńczonych, dla innych przypadków stanowi on tylko zgrubne przybliżenie. Teoria dyfuzji w cieczach musi się więc opierać na niekompletnym obrazie stanu ciekłego. Z tego względu do obliczania współczynnika dyfuzji stosuje się zwykle zależności empiryczne, z których kilka zestawiono poniżej.

Wzór WILKEGO i CHANGA:

$$D_{AB}^0 = \frac{7.4 \cdot 10^{-8} \sqrt{\phi M_B T}}{\eta_B V_A^{0.6}} \quad (8)$$

ϕ jest współczynnikiem asocjacji cząsteczek rozpuszczalnika B (dla wody $\phi = 2.6$)

Wzór TYNA i CALUSA:

$$D_{AB}^0 = 8.93 \cdot 10^{-8} \left(\frac{V_A}{V_B^2} \right)^{1/6} \left(\frac{P_B}{P_A} \right)^{0.6} \frac{T}{\eta_B} \quad (9)$$

Z uwagi na brak w literaturze wartości parachory dla wielu substancji i brak udziałów dla wielu ważnych grup w metodzie udziałów grupowych, równanie TYNA i CALUSA zostało zmodyfikowane do postaci wykorzystującej napięcia powierzchniowe w temperaturze wrzenia:

$$D_{AB}^0 = 8.93 \cdot 10^{-8} \frac{V_B^{0.267}}{V_A^{0.433}} \left(\frac{\sigma_B}{\sigma_A} \right)^{0.15} \frac{T}{\eta_B} \quad (9a)$$

Wzór HAYDUKA i MINHASA dla dyfuzji w roztworach wodnych:

$$D_{AB}^0 = 1.25 \cdot 10^{-8} \left(V_A^{-0.19} - 0.292 \right) T^{1.52} \eta_w^{\varepsilon^*} \quad (10)$$

gdzie:

$$\varepsilon^* = \frac{9.58}{V_A} - 1.12$$

Poszczególne symbole w powyższych równaniach oznaczają:

V_A, V_B — objętości molowe rozpuszczalnika i substancji dyfundującej, w normalnej temperaturze wrzenia

P_A, P_B — parachory rozpuszczalnika i substancji dyfundującej

σ_A, σ_B — napięcia powierzchniowe rozpuszczalnika i substancji dyfundującej

η_B — dynamiczny współczynnik lepkości rozpuszczalnika

Średni błąd obliczonych za ich pomocą współczynników dyfuzji nie przekracza 10%, przy następujących ograniczeniach:

- Nie należy ich stosować do obliczania współczynnika dyfuzji w rozpuszczalnikach o wysokiej lepkości (powyżej 30cP)
- Jeżeli substancją dyfundującą jest woda, za V_A i P_A należy podstawić wartości obliczone dla dimeru.
- Jeżeli substancją dyfundującą jest kwas organiczny, a rozpuszczalnikiem nie jest woda, metanol lub butanol, to kwas należy traktować jako dimer i podwoić wartości V_A i P_A .
- Jeżeli substancją dyfundującą jest niepolarna, a rozpuszczalnikiem jest alkohol jednowodorotlenowy, to wartości V_B i P_B należy pomnożyć przez $8\eta_B$, przy czym lepkość rozpuszczalnika powinna być wyrażona w cP.

Podane wzory do obliczania współczynników dyfuzji zostały wyprowadzone przy założeniu nieskończenie rozcieńczonego układu, jednak w praktyce stosuje się je dla stężeń dochodzących do kilku procent.

Odchylenie się wiązki świetlnej przy przechodzeniu z jednej warstwy do następnej dane jest przez prawo załamania:

$$\frac{\sin \varphi}{\sin(\varphi + \Delta\varphi)} = \frac{n + \Delta n}{n} \frac{\sin \varphi}{\sin \varphi + \cos \varphi \Delta\varphi} \quad (11)$$

stąd:

$$-\frac{\operatorname{ctg} \varphi}{\Delta\varphi} \approx \frac{\Delta n}{n} \quad (12)$$

Jeżeli x jest współrzędną w kierunku padania światła, prostopadłą do kierunku gradientu współczynnika załamania światła y , to wtedy

$$\Delta y = \Delta x \operatorname{ctg} \varphi \quad (13)$$

Wstawiając tę zależność do poprzedniego równania otrzymuje się:

$$\frac{\Delta\varphi}{\Delta x} = -\frac{\Delta n}{n\Delta y} \quad (14)$$

W ten sposób (po przejściu do granicy) dla promienia krzywizny odchylonej wiązki świetlnej

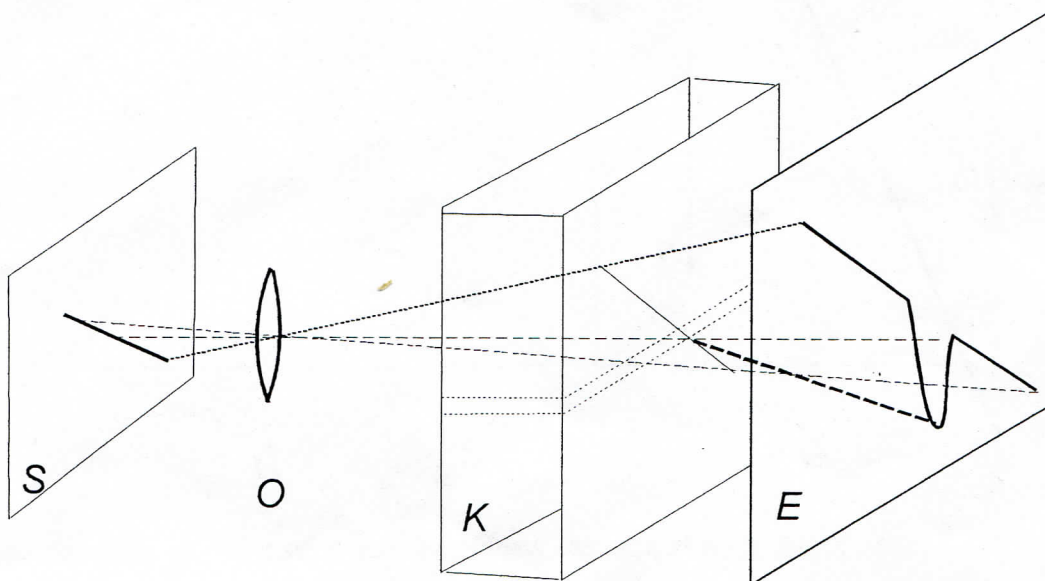
$\rho = \frac{1}{\frac{d\varphi}{dx}}$, uzyskuje się:

$$\rho = -\frac{n}{\frac{dn}{dy}} = -\frac{n}{\left(\frac{dn}{dC} \cdot \frac{dC}{dy}\right)} \quad (15)$$

Rysunek 3 odpowiada przypadkowi $dn/dy < 0$, stąd $\rho > 0$.

Jeżeli zna się n jako funkcję C , to można określić dC/dy z równania (11) poprzez obserwację wielkości odchylenia wiązki świetlnej. WIENER wykorzystał ten efekt do pomiaru współczynnika dyfuzji. Przy pomocy monochromatycznego źródła światła oświetla się wąską szczelinę S , nachyloną do pionu pod kątem 45° (rys.4).

Umieszczając soczewkę o długiej ogniskowej pomiędzy ekranem E , a kuetą K , otrzymuje się w pewnej odległości obraz szczeliny S_1 . Bez kuety dyfuzyjnej K otrzymuje się jedynie powiększony obraz szczeliny.



Rys.4. Schemat aparatury wg. WIENERA do pomiaru współczynnika dyfuzji metodą gradientu stężenia

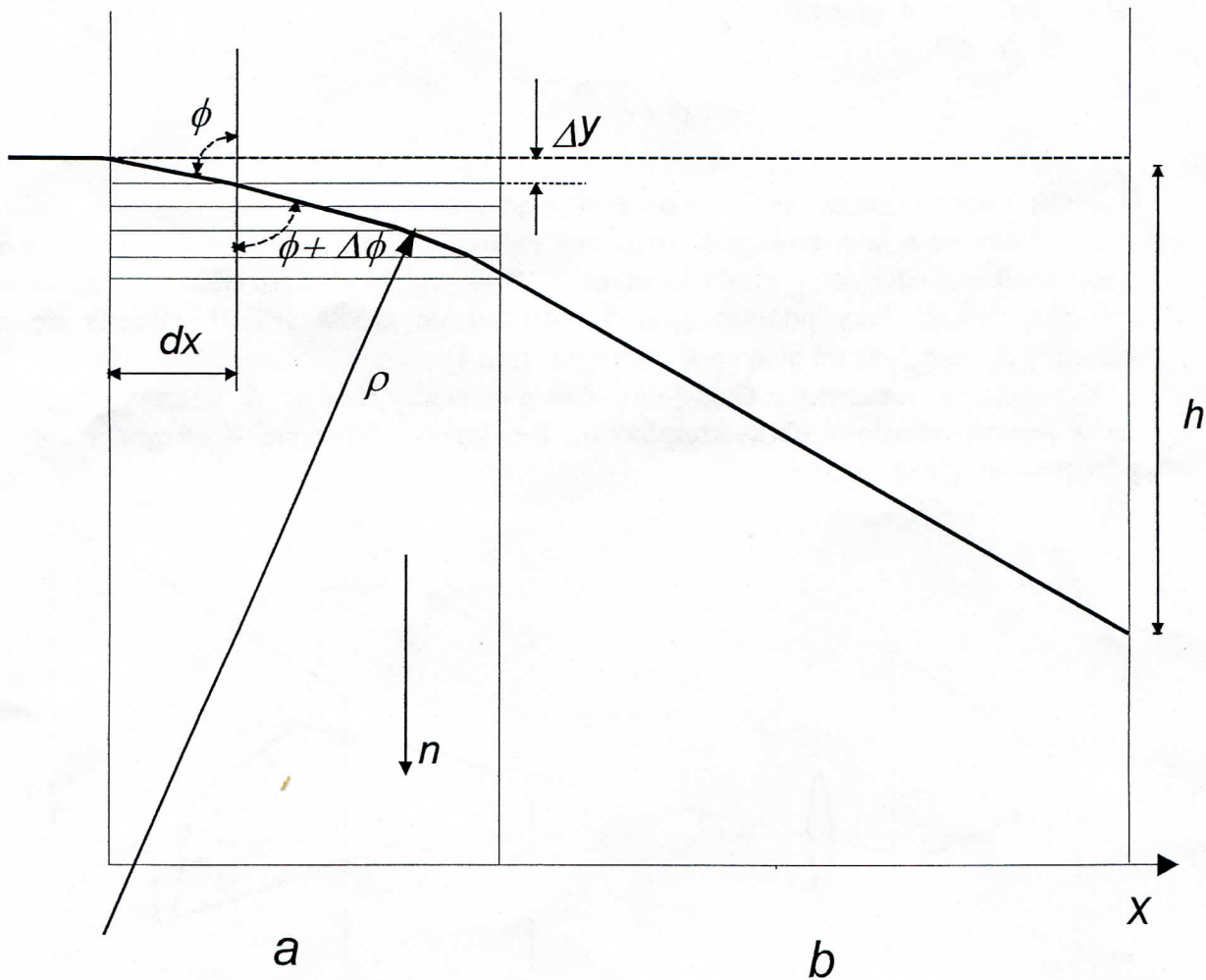
Zasada pomiaru

Metody wyznaczania współczynników dyfuzji można podzielić na dwie grupy:

- metody stacjonarne, w których gradient stężenia jest stały i określony,
- metody niestacjonarne, opierające się na rozwiązaniach $C(r, \tau)$ lub $\partial C(r, \tau)/\partial x$, w których śledzi się zachowanie tych wielkości w jakimś punkcie w różnych czasach τ .

Ponieważ w praktyce w większości przypadków spotyka się z dyfuzją nieustaloną, większe znaczenie praktyczne mają metody niestacjonarne. Istnieje wiele metod pomiaru współczynnika dyfuzji. W ramach niniejszego ćwiczenia zostanie zastosowana metoda gradientu stężenia. Wykorzystuje się w niej własności rozchodzenia się światła w ośrodku o zmiennym współczynniku załamania światła.

Jeśli zastąpi się ośrodek o zmieniającym się w sposób ciągły współczynniku załamania, szeregiem cienkich warstw o wysokości Δy i współczynniku załamania wzrastającym o Δn , to przy przechodzeniu z góry na dół od pierwszej warstwy do następnych otrzyma się następujący stan (rys.3):



Rys.3. Zasada pomiaru współczynnika dyfuzji

Odchylenie się wiązki świetlnej przy przechodzeniu z jednej warstwy do następnej dane jest przez prawo załamania:

$$\frac{\sin \varphi}{\sin(\varphi + \Delta\varphi)} = \frac{n + \Delta n}{n} \frac{\sin \varphi}{\sin \varphi + \cos \varphi \Delta\varphi} \quad (11)$$

stąd:

$$-\frac{\operatorname{ctg} \varphi}{\Delta\varphi} \approx \frac{\Delta n}{n} \quad (12)$$

Jeżeli x jest współrzędną w kierunku padania światła, prostopadłą do kierunku gradientu współczynnika załamania światła y , to wtedy

$$\Delta y = \Delta x \operatorname{ctg} \varphi \quad (13)$$

Wstawiając tę zależność do poprzedniego równania otrzymuje się:

$$\frac{\Delta\varphi}{\Delta x} = -\frac{\Delta n}{n\Delta y} \quad (14)$$

W ten sposób (po przejściu do granicy) dla promienia krzywizny odchylonej wiązki świetlnej

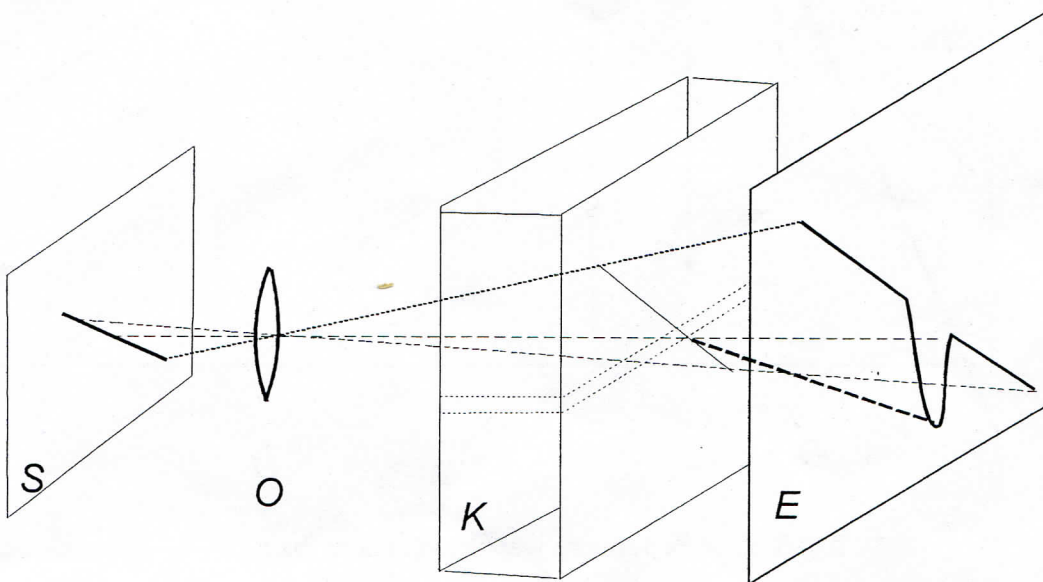
$\rho = \frac{1}{\frac{d\varphi}{dx}}$, uzyskuje się:

$$\rho = -\frac{n}{\frac{dn}{dy}} = -\frac{n}{\left(\frac{dn}{dC} \cdot \frac{dC}{dy}\right)} \quad (15)$$

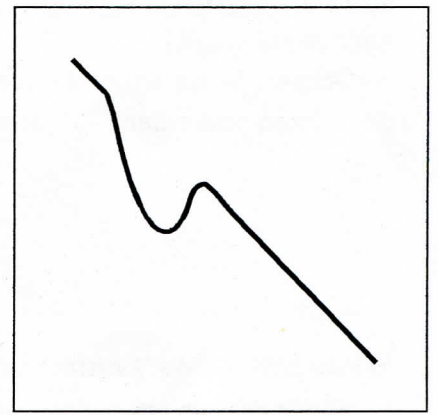
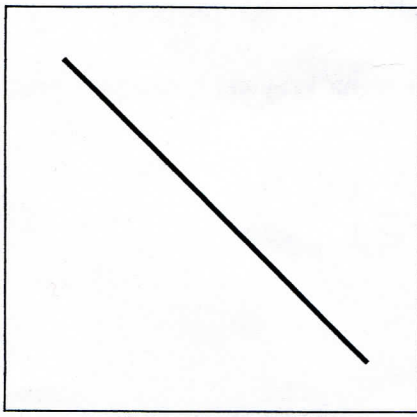
Rysunek 3 odpowiada przypadkowi $dn/dy < 0$, stąd $\rho > 0$.

Jeżeli zna się n jako funkcję C , to można określić dC/dy z równania (11) poprzez obserwację wielkości odchylenia wiązki świetlnej. WIENER wykorzystał ten efekt do pomiaru współczynnika dyfuzji. Przy pomocy monochromatycznego źródła światła oświetla się wąską szczelinę S , nachyloną do pionu pod kątem 45° (rys.4).

Umieszczając soczewkę o dłuższej ogniskowej pomiędzy ekranem E , a kuwetą K , otrzymuje się w pewnej odległości obraz szczeliny S_1 . Bez kuwety dyfuzyjnej K otrzymuje się jedynie powiększony obraz szczeliny.



Rys.4. Schemat aparatury wg. WIENERA do pomiaru współczynnika dyfuzji metodą gradientu stężenia



Rys.5 Obraz szczeliny na ekranie:
a) bez kuwety dyfuzyjnej, b) z kuwetą dyfuzyjną.

Jeżeli wstawi się kuwetę dyfuzyjną o prostokątnym przekroju z płasko równoległymi okienkami, zawierającą dyfundujący układ, pomiędzy soczewką a ekran, to uzyska się zniekształcony obraz proporcjonalnie do gradientu stężeń wewnątrz roztworu (rys.5 b.)

Ponieważ gradient stężenia musi zniknąć na górnej i dolnej granicy kuwety dyfuzyjnej, więc będzie również znikać na końcach odchylenia wiązki. Dla odchylenia wiązki światła na ekranie otrzymuje się:

$$z = \frac{a \cdot b \cdot n}{\rho} = a \cdot b \frac{dn}{dy} \quad (16)$$

gdzie:

a — grubość kuwety dyfuzyjnej

b — odległość ekran kuweta (zakłada się że $b \gg a$)

z — odległość maksimum pików od prostej nachylonej pod kątem 45° .

Jak długo kolumnę dyfuzyjną można uważać za nieskończenie długą, tj., jak długo zauważalny gradient stężenia nie osiągnie granic układu oraz zakładając, że współczynnik dyfuzji D nie zależy od stężenia, rozkład stężenia w chwili τ dany jest równaniem:

$$C = \frac{C_0}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{y}{2\sqrt{D\tau}} \right) \right] \quad (17)$$

zaś gradient stężenia, określony jest zależnością:

$$\frac{dC}{dy} = -\frac{C_0}{2\sqrt{\pi D\tau}} \exp \left(-\frac{y^2}{4D\tau} \right) \quad (18)$$

Gdy współczynnik załamania jest liniową funkcją C uzyskuje się wzór:

$$\frac{dn}{dy} = \frac{n_0 - n_1}{2\sqrt{\pi D\tau}} \exp \left(-\frac{y^2}{4D\tau} \right) \quad (19)$$

w którym:

n — współczynnik załamania światła w punkcie y

n_0 — współczynnik załamania światła roztworu wyjściowego,

n_1 — współczynnik załamania światła rozpuszczalnika (lub mniej stężonego roztworu, gdy poprzednie warunki początkowe zastąpi się przez: $C=C_1$ dla $y>0$, $C_1<C_0$)

Metoda WIENERA daje dn/dy dla każdej wartości y i wielkość ta jest proporcjonalna do odchylenia wiązki.

Otrzymuje się więc obraz nachylonej szczeliny, który jest sumą krzywej GAUSSA i prostej nachylonej pod kątem 45° . Końcowy wzór ma zatem postać:

$$z = a \cdot b \frac{n_0 - n_1}{2\sqrt{\pi D \tau}} \exp\left(-\frac{y^2}{4D\tau}\right) \quad (20)$$

Wykonanie ćwiczenia

1. Dokładnie wyczyścić prostopadłościenną kufkę dyfuzyjną i zmierzyć jej grubość.
2. Przygotować 5-10 próbek po 30 ml roztworów gliceryny w wodzie (stężenie w zakresie 5-20%).
3. Sporządzić krzywą wzorcową ($C=f(n)$) wykorzystując do tego celu refraktometr
4. Zestawić układ optyczny (rzutnik ze szczeliną, ekran, uchwyt dla próbki). W uchwycie umieścić kufkę dyfuzyjną napełnioną do połowy wodą destylowaną.
5. Przy pomocy strzykawki ostrożnie wprowadzić na dno kufki roztwór gliceryny, tak aby pomiędzy nim a wodą wytworzyła się możliwie ostra granica
6. Uruchomić stoper i rozpocząć obserwację położenia maksimum piku na ekranie, notując jego położenie w czasie.
7. Odczytać różnicę z odległości maksimum od prostej nachylonej pod kątem 45° i zestawić wyniki w tabeli.

Tabela wyników pomiarów:

czas τ [s]	z [m]

8. Korzystając ze wzoru:

$$z = a \cdot b \frac{(n_0 - n)}{2\sqrt{\pi D(\tau - \tau_0)}}$$

wyznaczyć współczynnik dyfuzji metodą graficzną.

9. Obliczyć współczynnik dyfuzji za pomocą podanych korelacji i porównać z wartością otrzymaną na drodze doświadczalnej.

Tabela 1. Udziały do obliczania parachory

Grupa	Udział	Grupa	Udział
węgiel -wodór		R—[—CO—]—R' (keton)	
C	9.0	R+R'=2	51.3
H	15.5	R+R'=3	49.0
CH ₃	55.5	R+R'=4	47.5
CH ₂ w łańcuchu (CH ₂) _n		R+R'=5	46.3
n<12	40	R+R'=6	45.3
n>12	40.3	R+R'=7	44.1
Grupy alkilowe		—CHO	66.0
1-metyloetyl	133.3	O (inny niż podany)	20.0
1-metylopropyl	171.9	N (inny niż podany)	17.5
1-metylobutyl	211.7	S	49.1
2-metylopropyl	173.3	P	40.5
1-etylopropyl	209.5	F	26.1
1,1-dimetyloetyl	170.4	Cl	55.2
1,1-dimetylopropyl	207.5	Br	68.0
1,2-dimetylpropyl	207.9	I	90.3
1,2,2-trimetylopropyl	243.5	wiązanie etylenowe	
C ₆ H ₅	189.6	na końcu łańcucha	19.1
Grupy funkcyjne		w pozycji 2,3	17.7
—COO—	63.8	w pozycji 3,4	16.3
—COOH	73.8	potrójne wiązanie	40.6
—OH	29.8	pierścień	
—NH ₂	42.5	trójsegmentowy	12.0
—O—	20.0	czterosegmentowy	6.0
—NO ₂	74.0	pięciosegmentowy	3.0
—NO ₃	93.0	sześciosegmentowy	0.8
—CO(NH ₂)	91.7		