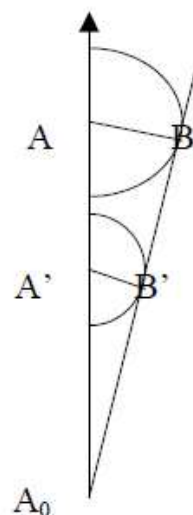
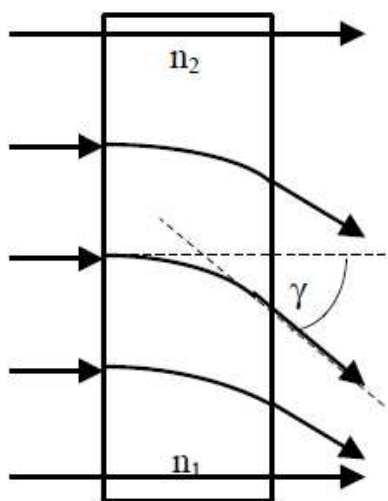


## Wyznaczanie współczynnika dyfuzji metodą optyczną

Jeżeli do równoległościennego przezroczystego naczynia nalać roztworu 1 o współczynniku załamania  $n_1$ , a następnie roztworu 2 o współczynniku załamania  $n_2$  w taki sposób, aby obie warstwy się nie mieszały, to granica między roztworami, początkowo wyraźna, z upływem czasu rozmywa się na skutek dyfuzji. Równocześnie zmienia się zależność opisująca zmianę współczynnika załamania  $n$  z wysokością  $x$  od wartości  $n_1$  przy dnie naczynia do wartości  $n_2$  przy powierzchni.

Oczywiste jest, że warstwa ośrodka o zmiennym współczynniku załamania będzie różnie odchyłać prostopadle padające na nią promienie światła. Jak zostanie dalej wykazane, największe odchylenie wykazują promienie przechodzące w tym miejscu, gdzie gradient współczynnika załamania ( $dn/dx$ ) jest maksymalny. W tych miejscach (przy dnie i na powierzchni), gdzie  $dn/dx \approx 0$ , promienie przejdą praktycznie bez odchylenia.



W miarę zachodzenia procesu dyfuzji będzie zmieniać się maksymalny gradient współczynnika załamania i kąt odchylenia promienia (kąt  $\gamma$ ). Pomiar wartości  $\gamma$  pozwala określić współczynnik dyfuzji.

Rozważmy zakrzywienie i odchylenie promienia przy jego przechodzeniu przez warstwę o zmiennym współczynniku załamania. Niech  $A$  i  $A'$  — dwa bliskie punkty powierzchni falowej padającej prostopadle fali płaskiej. W celu znalezienia powierzchni falowej po czasie  $\Delta t$  należy przeprowadzić obwódnie elementarnych fal sferycznych. Ponieważ prędkość światła w punkcie  $A$  wynosi  $c/n$ , a w punkcie  $A'$  —  $c/(n+\Delta n)$ , to po czasie  $\Delta t$  promień elementarnej fali rozchodzącej się z  $A$  będzie wynosił

$$AB = \frac{c\Delta t}{n},$$

a rozchodzącej się z  $A'$

$$A'B' = \frac{c\Delta t}{n + \Delta n}.$$

Z podobieństwa trójkątów  $A_0AB$  i  $A_0A'B'$  wynika, że

$$A_0A' = \Delta x \frac{A'B'}{AB - A'B'} = n \frac{\Delta x}{\Delta n}.$$

Łatwo zauważyć, że odcinek  $A_0A'$  przy  $\Delta x \rightarrow 0$  jest równy promieniowi krzywizny drogi światła w punkcie  $A'$ , czyli:

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} A_0A' = R(x) = \frac{n}{\frac{\partial n}{\partial x}}.$$

Jeśli grubość warstwy  $\delta$  jest dostatecznie mała, to kąt  $\alpha$ , pod którym odchyła się promień przechodzący przez warstwę można przyjąć jako równy  $\delta/R$ . Oznaczając przez  $\beta$  kąt odchylenia promienia po jego załamaniu przy wychodzeniu do powietrza i zastępując sinusy (z powodu małych wartości  $\alpha$  i  $\beta$ ) samymi kątami możemy zapisać:

$$\beta = n\alpha = \frac{n\delta}{R} = \delta \frac{\partial n}{\partial x}.$$

Przeto, maksymalna wartość  $\beta$  oznaczona jako  $\gamma$ , rzeczywiście odpowiada największej wartości  $\partial n/\partial x$ :

$$\gamma = \beta_{\max} = \delta \left( \frac{\partial n}{\partial x} \right)_{\max}. \quad (1)$$

Dla wyjaśnienia tego, jak zmienia się  $(\partial n/\partial x)_{\max}$  w czasie, rozważmy zadanie o dyfuzji w interesującym nas przypadku.

Ilość substancji  $\Delta M$  przenikająca przez powierzchnię  $\Delta s$  w czasie  $\Delta t$ , wyraża się zależnością

$$\Delta M = -D \frac{\partial c}{\partial x} \Delta s \Delta t \quad (2)$$

gdzie  $D$  — współczynnik dyfuzji, a  $c$  — koncentracja. Znak minus wskazuje, że dyfuzyjny przepływ substancji skierowany jest w kierunku obszaru o mniejszej koncentracji. Równaniem tym wygodnie jest posługiwać się w przypadku, gdy mamy do czynienia z procesem stacjonarnym, ale jeżeli rozkład koncentracji  $(\partial c/\partial x)$  zmienia się w czasie, proces dyfuzji opisuje inne równanie różniczkowe, które łatwo otrzymać z równania (2).

Wydzielmy element objętości  $\Delta v = \Delta s \Delta x$ , ograniczony dwoma powierzchniami  $\Delta s_1$  i  $\Delta s_2$ , równymi i wzajemnie równoległymi; odległość między powierzchniami —  $\Delta x$ , oś  $X$  jest prostopadła do powierzchni jednakowej koncentracji. Zgodnie z równaniem (2) przez powierzchnię  $\Delta s_1$  do objętości  $\Delta v$  przedyfunduje substancja w ilości

$$\Delta M_1 = -D \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_x \Delta s \Delta t,$$

a przez powierzchnię  $\Delta s_2$  z objętości  $\Delta v$  do otoczenia przedyfunduje ilość substancji

$$\Delta M_2 = -D \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x+\Delta x} \Delta s \Delta t.$$

Ponieważ koncentracja  $c$  zmniejsza się z  $x$ , to ilość substancji w objętości  $\Delta v$  zmienia się o wielkość

$$\Delta M = \Delta M_1 - \Delta M_2 = D \left[ \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x+\Delta x} - \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_x \right] \Delta s \Delta t = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \Delta x \Delta s \Delta t$$

czyli

$$\Delta c = \frac{\Delta M}{\Delta v} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \Delta t.$$

Stąd otrzymujemy równanie, opisujące szybkość zmiany koncentracji ( $\partial c / \partial t$ ):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (3)$$

gdzie  $c$  — koncentracja, a  $D$  — współczynnik dyfuzji.

Dla dostatecznie rozcieńczonych roztworów można przyjąć (jak i dla rozrzedzonych gazów), że współczynnik załamania liniowo zależy od stężenia i spełnia następujące równanie różniczkowe

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}. \quad (4)$$

Warunki początkowe zadania przy  $t = 0$  są następujące:

$$\begin{aligned} n &= n_1, & \text{dla } x < 0 \\ n &= n_2, & \text{dla } x > 0 \end{aligned} \quad (5)$$

Rozwiązania będziemy poszukiwać w postaci

$$n = f(z), \quad \text{gdzie } z = \frac{x}{\sqrt{t}}. \quad (6)$$

Podstawiając zakładaną postać rozwiązania (6) do (4) i uwzględniając, że

$$\frac{\partial n}{\partial t} = f'(z) \left( -\frac{x}{2t^{3/2}} \right) = \frac{z}{2t} f'(z),$$

$$\frac{\partial n}{\partial x} = \frac{1}{\sqrt{t}} f'(z)$$

i

$$\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} = \frac{1}{t} f''(z),$$

otrzymujemy równanie różniczkowe zwyczajne

$$D f''(z) = -\frac{z}{2} f'(z) \quad (7)$$

przy warunkach początkowych

$$f(-\infty) = n_1, \quad (8)$$

$$f(\infty) = n_2. \quad (9)$$

Rozwiązujemy równanie (7):

$$\begin{aligned}\frac{d \ln f'(z)}{dz} &= -\frac{z^2}{4D} + C_1, \\ f'(z) &= C e^{-\frac{z^2}{4D}}.\end{aligned}\tag{10}$$

Stąd otrzymujemy:

$$f(z) = C \int_{-\infty}^z e^{-\frac{z^2}{4D}} dz + A,\tag{11}$$

gdzie  $C$  i  $A$  - stałe, wymagające obliczenia wartości.

Przyjmujemy

$$\frac{z}{2\sqrt{D}} = \xi;\tag{12}$$

wówczas wzór przekształca się do postaci

$$f(z) = \overline{C} \int_{-\infty}^{\frac{z}{2\sqrt{D}}} e^{-\xi^2} d\xi + A,$$

gdzie

$$\overline{C} = 2\sqrt{D}C$$

Określimy  $\overline{C}$  i  $A$  z warunków (8) i (9). Warunek (8) daje:

$$A = n_1.$$

Przechodząc do granicy przy  $z \rightarrow \infty$  i wykorzystując (9) otrzymamy:

$$n_2 = \overline{C} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\xi^2) d\xi + n_1$$

czyli

$$n_2 = \overline{C} \sqrt{\pi} + n_1,$$

skąd

$$\overline{C} = \frac{n_2 - n_1}{\sqrt{\pi}}.$$

Wracając do starych zmiennych otrzymujemy wzór

$$n(x, t) = \delta \frac{n_2 - n_1}{\sqrt{t\pi}} \int_{-\infty}^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\xi^2} d\xi + n_1.\tag{13}$$

Z (13) wynika, że

$$\frac{\partial n}{\partial x} = \delta \frac{n_2 - n_1}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right).$$

To wyrażenie przyjmuje maksymalną wartość przy  $x = 0$ , stąd

$$\left(\frac{\partial n}{\partial x}\right)_{\max} = \delta \frac{n_2 - n_1}{2\sqrt{\pi Dt}}.$$

i zgodnie z (1):

$$\gamma = \delta \frac{n_2 - n_1}{2\sqrt{\pi Dt}}. \quad (14)$$

Otrzymany wzór (14) nie może służyć do obliczenia  $D$ , ponieważ zawiera czas  $t$ , który upłynął od rozpoczęcia procesu dyfuzji, a w warunkach doświadczenia nie można wyznaczyć go z dostateczną dokładnością. Ale, jeżeliby zmierzyć wartości  $\gamma$  dla dwóch dowolnych chwil czasu, to to pozwoliłoby już nam wyznaczyć współczynnik dyfuzji.

Niech  $\gamma = \gamma'$  przy  $t = t'$  i  $\gamma = \gamma''$  przy  $t = t''$ . Stąd łatwo już otrzymać wzór zawierający tylko odstęp czasu  $t'' - t'$ , a mianowicie:

$$D = \frac{\delta^2(n_2 - n_1)^2}{4\pi(t'' - t')} \left( \frac{1}{\gamma''^2 - \gamma'^2} \right). \quad (15)$$

To ostateczne wyrażenie powinno zachowywać stałą wartość dla dowolnej pary wartości  $t$ .