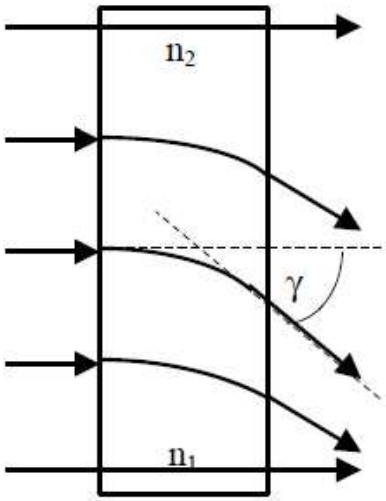
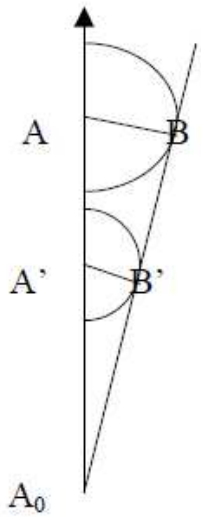
Wyznaczanie współczynnika dyfuzji metodą optyczną

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 zmieszały, 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 wartosci n_1 przy dnie naczynia do wartosci n_2 przy powierzchni.

Oczywiste jest, że warstwa ośrodka o zmiennym współczynniku załamania będzie różnie odchylać 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 γ). Pomiar wartości γ 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 Δt należy przeprowadzić obwiednie elementarnych fal sferycznych. Ponieważ prędkość światła w punkcie A wynosi c/n, a w punkcie A' — $c/(n+\Delta n)$, to po czasie Δt promień elementarnej fali rozchodzącej się z A będzie wynosić

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

a rozchodzącej się z A'

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

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 $\Delta x \to 0$ jest równy promieniowi krzywizny drogi światła w punkcie A', czyli:

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

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

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

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

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

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

Ilość substancji ΔM przenikająca przez powierzchnię Δs w czasie Δt, wyraża się zależnością

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

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 Δs_1 i Δs_2, równymi i wzajemnie równoległymi; odległość między powierzchniami — Δx, oś X jest prostopadła do powierzchni jednakowej koncentracji. Zgodnie z równaniem (2) przez powierzchnię Δs_1 do objętości Δv przedyfunduje substancja w ilości

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

a przez powierzchnię Δs_2 z objętości Δv 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 Δv 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 ($\partial c/\partial t$):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \tag{3}$$

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

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\frac{\partial^2 n}{\partial x^2}. \tag{4}$$

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

$$\begin{array}{ll} n = n_1, & \text{dla } x < 0 \\ n = n_2, & \text{dla } x > 0 \end{array} \tag{5}$$

Rozwiązania będziemy poszukiwać w postaci

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

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

$$Df''(z) = -\frac{z}{2}f(z) \tag{7}$$

przy warunkach początkowych

$$f(-\infty) = n_1, \tag{8}$$

$$f(\infty) = n_2. \tag{9}$$

Rozwiązujemy równanie (7):

$$\frac{d\ln f'(z)}{dz} = -\frac{z^2}{4D} + C_1,$$

$$f'(z) = Ce^{-\frac{z^2}{4D}}. \tag{10}$$

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

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

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 $z \to \infty$ i wykorzystując (9) otrzymamy:

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

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

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

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

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

i zgodnie z (1):

$$\gamma = \delta \frac{n_2 - n_1}{2\sqrt{\pi D t}}. \tag{14}$$

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 γ 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:

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

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