

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. М. ПАНЧЕНКОВ и И. И. ЛЕВИНА

**ПРИМЕНЕНИЕ ДИФФРАКЦИОННОГО МИКРОМЕТОДА  
И. В. ОБРЕИМОВА К ОПРЕДЕЛЕНИЮ КОЭФФИЦИЕНТОВ  
ДИФфуЗИИ В ЖИДКОСТЯХ**

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 26 VII 1952)

Экспериментальное определение коэффициентов диффузии жидкостей с большой точностью является весьма сложной задачей, поэтому все имеющиеся в настоящее время методы позволяют измерить коэффициент диффузии жидкостей с точностью, не превышающей несколько процентов (1).

Наилучшим методом определения коэффициентов диффузии жидкостей является микрометод И. В. Обреимова (2), в основу которого положено явление френелевой диффракции от прозрачного тела — бесконечно прозрачной полуплоскости, которая не поглощает света, а только вносит разность хода.

Работая по этому методу, М. С. Хайкин (3) определил коэффициент взаимодиффузии легкой и тяжелой воды ( $c = 98\%$ ) при одной температуре (24,74°) с точностью 3—4%. В проведенных же им контрольных опытах с диффузией тростникового сахара из 6% раствора в воду погрешность в измерении коэффициента диффузии была несколько меньше.

Авторами настоящей работы была поставлена задача технически усовершенствовать диффракционный микрометод И. В. Обреимова таким образом, чтобы было возможно измерять коэффициент диффузии жидкостей с большей точностью.

Усовершенствование шло в двух направлениях. Во-первых, была изготовлена стеклянная оптическая кювета, толщина канала которой по ходу светового луча была в 2,5 раза больше, чем в кювете, применявшейся Хайкиным, что привело к увеличению изменения полной разности хода от одной жидкости до другой, а следовательно, и к повышению точности метода. Увеличение толщины канала кюветы по ходу светового луча, а также варьирование эффективной толщины кюветы, т. е. величины  $d/\lambda$  (где  $d$  — толщина канала, а  $\lambda$  — длина волны падающего света), от опыта к опыту, путем использования света различных длин волн, позволило расширить диапазон исследуемых концентраций.

Во-вторых, были изготовлены специальный термостат, в котором колебания температуры не превышали 0,005° в течение всего опыта, и диффузомер, конструкция которого позволяет смыкать жидкости после того, как их температура, а также температура в термостате становились постоянными. Постоянство температуры с начального момента процесса диффузии устранило отрицательную систематическую ошибку в определении коэффициентов диффузии, присущую опытам Хайкина.

Схема применявшейся нами установки для определения коэффициента диффузии дифракционным микрометодом показана на рис. 1.

Источник света — ртутно-кварцевая лампа типа ПРК-2 — высылает пучок лучей, который, пройдя через светофильтр, становится монохроматическим. Между ртутно-кварцевой лампой и светофильтром помещается плоско-выпуклая линза с диаметром 9,3 см, служащая конденсором, благодаря которой пучок лучей, выходящий из источника света, превращается в конус лучей, сходящийся в зрачке входа диафрагмы. Для получения симметричного прохождения лучей через конденсор диафраг-

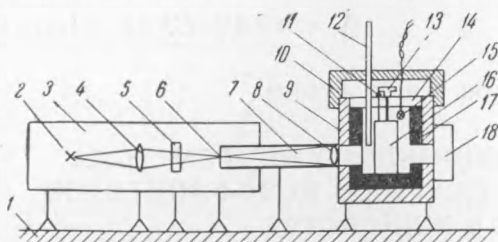


Рис. 1. Прибор для изучения диффузии в жидкостях. 1 — оптическая скамья, 2 — ртутно-кварцевая лампа ПРК-2; 3 — светонепроницаемый кожух; 4 — конденсор; 5 — светофильтр; 6 — горизонтальная диафрагма; 7 — тубус коллиматорной линзы; 8 — коллиматорная линза; 9 — наружная деревянная оболочка термостата, заполненная кошмой; 10 — наружная деревянная крышка термостата, заполненная кошмой; 11 — стержни шприцев; 12 — дифференциальный термометр; 13 — ходовой винт диффузометра; 14 — внутренняя крышка термостата; 15 — неоновая лампочка; 16 — диффузомер; 17 — воляная оболочка термостата; 18 — кассета

светонепроницаемым кожухом. Коллиматорная линза была вделана в переднюю стенку термостата и отстояла на фокусное расстояние от диафрагмы. Коллиматорной линзой служил объектив зрительной трубы с фокусным расстоянием  $F = 185$  мм, однородность которого была проверена по методу Теплера — Фуко.

Параллельный пучок света, выходящий из коллиматорной линзы, падал на переднюю грань кюветы, установленной в термостате перпендикулярно падающим лучам и отстоящей на 10 см как от коллиматорной линзы, так и от кассеты, вделанной в заднюю стенку термостата. Фотографирование дифракционной картины производилось на пленку, обладающую высокой чувствительностью.

Важнейшей частью прибора является диффузомер (см. рис. 2), смонтированный на латунной плите  $100 \times 100$  мм<sup>2</sup>, в которую вделаны направляющие. По направляющим свободно перемещаются две кюветы, вставленные в оправы и расположенные одна над другой. В оправу верхней кюветы вделан ходовой винт, выходящий через отверстие в крышке из термостата и оканчивающийся рукояткой, вращая которую можно перемещать верхнюю кювету вверх и вниз по направляющим. Обе кюветы совершенно одинаковы и, будучи сомкнутыми, образуют единую диффузионную ячейку. Донышками кювет служат хорошо отполированные металлические пластинки, прижимаемые к кювете упругими пружинками. В каждой пластинке проделано отверстие, через которое в кювету поступает жидкость из шприца, соединенного с пластинкой через тонкую змееобразную трубочку и укрепленного на оправе соответствующей кюветы. К штокам поршней шприцев привинчены эбонитовые стерженьки, выходящие через отверстие в крышке из термостата. При помощи

му, как и источник света, помещают на двойном фокусном расстоянии от конденсора.

Круглая диафрагма, применявшаяся в опытах Хайкина, была заменена прямоугольной. Такая форма диафрагмы позволяет уменьшить экспозицию при сохранении прежнего размера сечения конуса лучей плоскостью кюветы. В каждом отдельном случае следует применять свою диафрагму, чтобы создать максимально выгодные условия съемки. Так в случае диффузии сахарозы из 1,5; 3; 6; 8; 10% водных растворов в воду применялась диафрагма, имеющая размеры  $0,8 \times 0,04$  мм<sup>2</sup>.

Весь путь лучей от источника света до диафрагмы, расположенной на тубусе коллиматорной линзы, был защищен

этих стерженьков становится возможным вводить из шприцев в кюветы нужное количество жидкости, не нарушая теплового режима термостата. Введение жидкости в кюветы и смыкание кювет производят по установлению в термостате постоянной температуры.

Требования к термостатированию при изучении процесса диффузии очень высоки. Ввиду этого был сконструирован термостат, в котором колебания температуры не превышают  $0,005^\circ$ . Термостат состоит из двух круглых латунных, вставленных одна в другую оболочек, между которыми циркулирует вода, поступающая из присоединенного ультратермостата. Латунный термостат вставлен в деревянный ящик, дно которого застлано слоем кошмы. Кошмой заполнено также пространство между стенками деревянного ящика и латунной оболочкой. В передней стенке термостата сделано отверстие, в которое вделана коллиматорная линза. От этого отверстия внутрь термостата, вплоть до внутренней латунной оболочки, идет труба. Аналогичная труба соединяет противоположную сторону латунной оболочки со стенкой деревянного ящика, в которой прорезано прямоугольное отверстие. Наличие этих двух труб обеспечивает прохождение светового луча через однородную среду внутри термостата. В задней стенке термостата сделаны пазы, в которые вставлено стекло, через которое можно визуально наблюдать за ходом процесса диффузии в кювете. При фотографировании дифракционной картины вместо стекла вставляют кассету. Термостат имеет две крышки: внутреннюю, привинчивающуюся

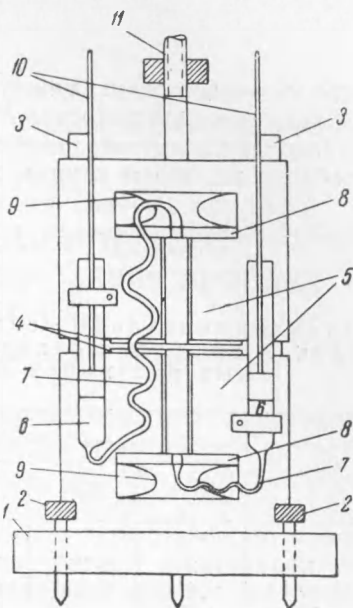


Рис. 2. Диффузометр. 1 — латунная плита; 2 — установочные винты; 3 — направляющие; 4 — кюветы; 5 — оправки кювет; 6 — шприцы; 7 — подающие трубочки; 8 — доньшки кювет; 9 — пружинки; 10 — стержни шприцев; 11 — ходовой винт диффузометра

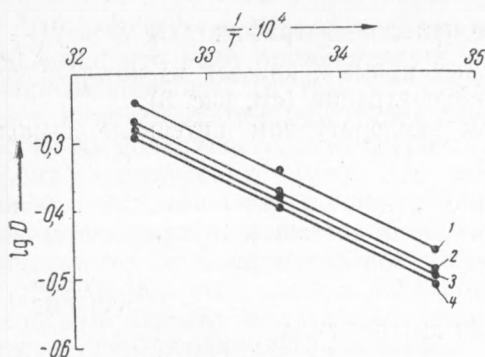


Рис. 3. Зависимость логарифма коэффициента диффузии от величины обратной температуры для растворов сахарозы различной концентрации. 1 — 3%  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , 2 — 6%  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , 3 — 8%  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , 4 — 10%  $C_{12}H_{22}O_{11}$

с внутренней крышке сделаны четыре отверстия: два для стержней шприцев, третье для ходового винта диффузометра, четвертое для дифференциального термометра, по которому отмечается температура внутри термостата. Для лучшей термоизоляции на выходящие из термостата стерженьки шприцев надеются эбонитовые колпачки. В наружной крышке имеется всего два отверстия — одно для дифференциального термометра и другое для выключателя неоновой лампочки, находящейся

внутри термостата. Деревянный термостат и все остальные части прибора смонтированы на призматической направляющей оптической скамье.

С помощью описанной установки были определены коэффициенты диффузии сахарозы (тростникового сахара) в воду.

Коэффициент диффузии рассчитывался по уравнению:

$$D = \frac{N^2 \delta_0^2}{4\pi t}, \quad (1)$$

где  $\delta_0$  — расстояние между двумя экстремумами интенсивности света вблизи границы раздела;  $N$  — полное изменение разности хода от одной жидкости до другой, равное числу дифракционных пятен плюс дробные добавки по обоим концам кюветы.

Величина дробной части может быть найдена по асимметрии положения дифракционных полос относительно главной дифракционной полосы. Кроме того, коэффициент диффузии  $D$  рассчитывается по уравнению (2), в которое не входит начальный момент времени

Таблица 1

Экспериментальные значения  $D$  для случая диффузии сахарозы из водных растворов в воду

Т-ра в °	$D$ в см <sup>2</sup> /сутки			
	3,0%	6,0%	8,0%	10%
15	0,340	0,318	0,311	0,302
25	0,452	0,420	0,409	0,396
35	0,570	0,532	0,515	0,507

$$D = \frac{N^2(\delta_{0,2}^2 - \delta_{0,1}^2)}{4\pi \Delta t}. \quad (2)$$

Оба эти уравнения выводятся несложным путем из решения уравнения Фика для случая диффузии через резкую границу, когда диффузия не затрагивает слои, значи-

тельно удаленные от поверхности раздела, при рассмотрении изменения со временем наклона кривой распределения концентраций  $\left. \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \right|_{x=0}$  около точки средней неизменной концентрации, лежащей на почти линейной части кривой.

Эта величина обратно пропорциональна расстоянию между двумя максимумами или минимумами интенсивности света, если изменение показателя преломления пропорционально изменению концентрации.

В табл. 1 приведены найденные значения коэффициентов диффузии для случая диффузии сахарозы из 3; 6; 8; 10% растворов в воду при 15, 25 и 35°, вычисленные как средние значения по формулам (1) и (2).

Если экспериментальные данные нанести на график  $\lg D = f\left(\frac{1}{T}\right)$ , то получается семейство параллельных прямых, каждая из которых соответствует раствору определенной концентрации (см. рис. 3).

Следовательно в рассмотренном температурном интервале выполняется соотношение

$$D = Ae^{-B/T}, \quad (3)$$

где  $A$  и  $B$  — постоянные.

Поступило  
30 VI 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Ж. Дюкло, Диффузия в жидкостях, 1939; К. В. Чмутов, И. Я. Слоним, Усп. хим., 19, 142 (1950); А. Г. Пасынский, Р. Гатовская, ЖФХ, 20, 707 (1946); 69, 2510 (1947). <sup>2</sup> И. В. Обреимов, О приложении френелевой дифракции для физических и технических измерений, изд. АН СССР, М., 1945, стр. 35—41. <sup>3</sup> М. С. Хайкин, ЖТФ, 19, 1370 (1949).