

Wyznaczanie współczynnika dyfuzji metodą optyczną

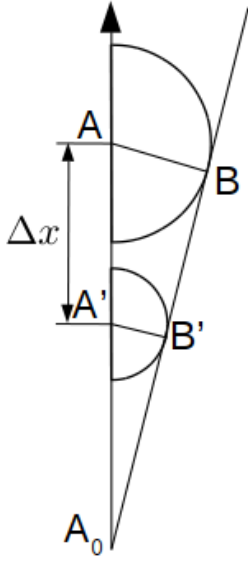
Monika Kubek

Numer indeksu: 270018

Pomiary przeprowadzono dnia 15 XI 2016 roku na II Pracowni Fizycznej Wydziału Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Mikołaja Kopernika. Celem doświadczenia było wyznaczenie współczynników dyfuzji roztworów soli i cukru, korzystając z własności światła propagującego w ośrodku w którym występuje gradient współczynnika załamania.

I. WSTĘP

Przeanalizujemy bieg promienia światła przez ośrodek o zmiennym współczynniku załamania (rysunek 1.). Analiza poniższa będzie wykonana w oparciu o [1].



Rysunek 1: Rozchodzenie się fali w ośrodku o zmiennym współczynniku załamania.

Weźmy dwa bliskie punkty na powierzchni falowej prostopadłej fali płaskiej i oznaczmy je przez A i A'. Prędkości światła w tych punktach wynoszą kolejno $\frac{c}{n}$ oraz $\frac{c}{n+\Delta n}$. Biorąc obwódnie elementarnych fal sferycznych z tych punktów otrzymujemy, że po czasie Δt promień fali rozchodzącej się z A będzie wynosił

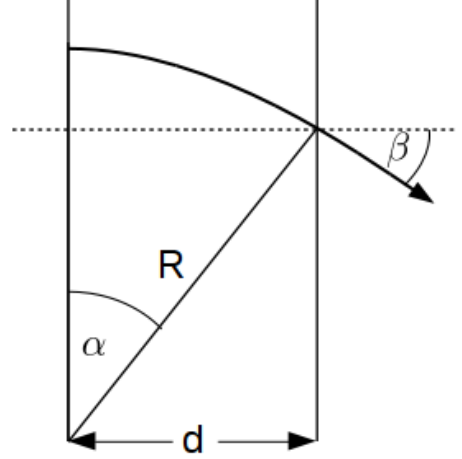
$$AB = \frac{c\Delta t}{n}, \quad (1)$$

a fali rozchodzącej się z A'

$$A'B' = \frac{c\Delta t}{n + \Delta n}. \quad (2)$$

Oznaczmy odcinek AA' jako równy Δx . Z podobieństwa trójkątów oraz z wzorów (1) i (2) wynika

$$A_0A' = n \frac{\Delta x}{\Delta n}. \quad (3)$$



Rysunek 2: Bieg promienia światła przez warstwę d.

Możemy zauważyć, że w granicy $\Delta x \rightarrow 0$ odcinek A_0A' jest równy promieniowi krzywizny R drogi światła w punkcie A', jak pokazano na rysunku 2

$$R(x) = \frac{n}{\frac{\partial n}{\partial x}}. \quad (4)$$

Gdy grubość warstwy d jest mała to możemy skorzystać z przybliżenia dla małych kątów

$$\sin \alpha = \frac{d}{R} \approx \alpha. \quad (5)$$

Oznaczmy przez β kąt odchylenia promienia światła po jego załamaniu. Z przybliżenia małych kątów oraz prawa Snella znajdujemy zależność

$$\beta = n\alpha = n \frac{d}{R} = d \frac{\partial n}{\partial x}. \quad (6)$$

Z analizy pochodnej otrzymujemy maksymalny kąt odchylenia γ

$$\gamma = d \left(\frac{\partial n}{\partial x} \right)_{max}. \quad (7)$$

Prześledźmy teraz jak wygląda proces dyfuzji zachodzący w pewnym interesującym nas przypadku. Pewna ilość substancji ΔM przenika przez powierzchnię ΔS w przedziale czasu Δt, co można wyrazić zależnością

$$\Delta M = -D \frac{\partial c}{\partial x} \Delta S \Delta t, \quad (8)$$

gdzie D jest współczynnikiem dyfuzji, a c to koncentracja. Znak minus interpretujemy tak, że przepływ substancji dyfundującej jest w kierunku obszaru o mniejszej koncentracji.

Weźmy pewien element objętości

$$\Delta V = \Delta D \Delta x, \quad (9)$$

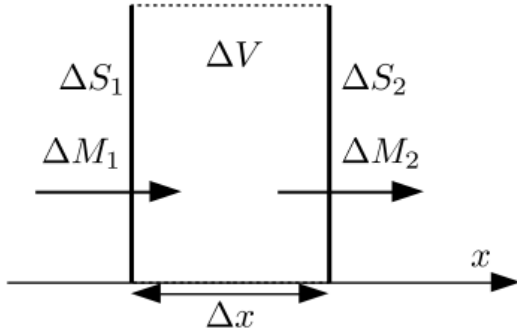
który ograniczony jest przez dwie równoległe i równe sobie powierzchnie ΔS_1 i ΔS_2 . Przez powierzchnię pierwszą, wzdłuż osi x , przedyfunduje ilość substancji równa

$$\Delta M_1 = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_x \Delta S \Delta t, \quad (10)$$

natomiast przez drugą

$$\Delta M_2 = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x+\Delta x} \Delta S \Delta t. \quad (11)$$

Sytuacja została przedstawiona na rysunku 3.



Rysunek 3: Dyfuzja substancji przez element objętości ΔV .

Ilość substancji w objętości ΔV zmienia się następująco

$$\begin{aligned} \Delta M &= \Delta M_1 - \Delta M_2 \\ &= D \left[\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x+\Delta x} - \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_x \right] \Delta S \Delta t \\ &= D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \Delta x \Delta S \Delta t. \end{aligned} \quad (12)$$

Z definicji koncentracji otrzymujemy

$$\Delta c = \frac{\Delta M}{\Delta V} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \Delta t. \quad (13)$$

Ta analiza doprowadziła nas do II prawa Ficka

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (14)$$

Jeżeli roztwory są dostatecznie rozcieńczone to można założyć, że współczynnik załamania zależy od stężenia liniowo i spełnia poniższe równanie

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}. \quad (15)$$

Możemy teraz przejść do analizy sytuacji jaką mieliśmy w wykonywanym doświadczeniu. W chwili początkowej $t = 0$ spełnione są następujące warunki

$$n = n_1 \quad \text{dla } x > 0, \quad (16)$$

$$n = n_2 \quad \text{dla } x < 0. \quad (17)$$

Żeby ułatwić rachunki będziemy szukać rozwiązania w postaci

$$n = f(z) \quad \text{gdzie } z = \frac{x}{\sqrt{t}}, \quad (18)$$

a z warunków początkowych widzimy, że

$$f(-\infty) = n_1, \quad (19)$$

$$f(+\infty) = n_2. \quad (20)$$

Rozwiązując równanie różniczkowe (15) otrzymujemy

$$f(z) = C \int_{-\infty}^z \exp\left(\frac{-z^2}{4D}\right) dz + A, \quad (21)$$

gdzie C i A to stałe, które następnie obliczymy. Skorzystajmy z podstawienia

$$\xi = \frac{z}{2\sqrt{D}}, \quad (22)$$

a przy pomocy warunków (19) i (20) znajdujemy stałe, co doprowadza nas do rozwiązania

$$n(x, t) = \frac{n_2 - n_1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} \exp(-\xi^2) d\xi + n_1, \quad (23)$$

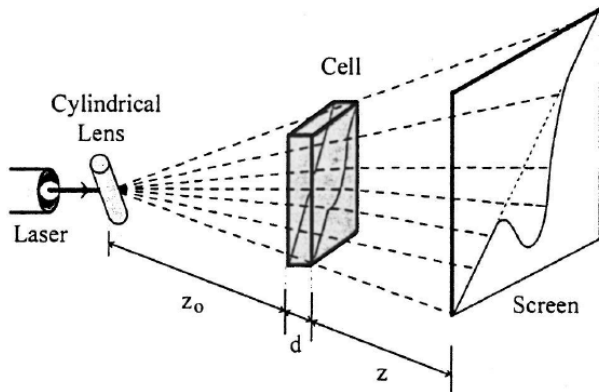
którego pochodna wynosi

$$\frac{\partial n}{\partial x} = \frac{n_2 - n_1}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right). \quad (24)$$

Pochodna (24) przyjmuje wartość maksymalną w punkcie $x = 0$, podstawiamy do (7) otrzymując ostateczne wyrażenie na kąt odchylenia

$$\gamma = d \frac{n_2 - n_1}{2\sqrt{\pi Dt}}. \quad (25)$$

II. APARATURA I POMIAR



Rysunek 4: Schemat aparatury pomiarowej [2].

Światło lasera helowo - neonowego, emitującego światło czerwone o długości $\lambda = 632.8 \text{ nm}$, pada na cylindryczną soczewkę ustawioną pod kątem 45° względem osi pionowej (rysunek 4.). Wiązka zostaje rozszczepiona w płaszczyźnie prostopadłej do soczewki i pada na szklaną kulkę o grubości $d = 2 \text{ cm}$. W odległości z od kulek znajduje się na ścianie tablica, na której zostaje przyklejona kartka z papierem milimetrycznym, na której zaznaczane są pomiary w trakcie wykonywania doświadczenia. Do kulek zostaje nalana woda. Następnie powoli, małym strumieniem zostaje wlewna rurką na dno kulek gęstsza ciecz, aby uzyskać wyraźny gradient stężeń. Użyto do tego roztworów wody i soli. Temperatura w pomieszczeniu wynosiła 19.1°C . Współczynniki załamania odczytane zostały dla temperatury 19°C . Dla wody [3] wynosi $n_w = 1.3322$, dla 20% roztworu cukru i 25% roztworu chlorku sodu [5] są to kolejno $n_c = 1.3639$ i $n_s = 1.3775$.

Rozszczepione światło pada na kulkę pod kątem 45° do granicy między cieczami, przecina wtedy ją, a dyfundujące cieczce wpływają na współczynnik załamania. Front falowy zakrzywia się w tym miejscu, co wyraźnie widać na obrazie jakie tworzy światło padające na tablicę, które odchylając się pod pewnym kątem γ tworzy wyraźny pik.

Podczas wykonywania doświadczenia zaznaczałam na papierze minimum pików co pewien odcinek czasu t , liczony od pierwszego pomiaru. Znajac początkowe położenie głównej wiązki lasera można następnie zmierzyć jej odchylenie x spowodowane dyfuzją. Odchylenie to zmierzono miarką z dokładnością do $0,1 \text{ cm}$. Odległość kulek od ściany w pomiarze przy użyciu roztworu soli wynosiła $z = (116 \pm 0.1) \text{ cm}$, a dla roztworu cukru $z = (120 \pm 0.1) \text{ cm}$. Kąt odchylenia można policzyć ze wzoru

$$\gamma = \arctan\left(\frac{x}{z}\right). \quad (26)$$

III. WYNIKI

Wyniki pomiarów przestawiam w tablicach I i II.

A. Sól

Tablica I: Wyniki pomiaru dla roztworu soli.

| Czas $T (s)$ | Odchylenie $x (cm)$ | Kąt | |
|-----------------|------------------------|----------------|-------------------|
| | | $\gamma (rad)$ | $\gamma (^\circ)$ |
| 0 | 25.8 | 0.21885 | 12.5 |
| 60 | 25.1 | 0.21309 | 12.2 |
| 120 | 24.4 | 0.20732 | 11.9 |
| 180 | 23.8 | 0.20236 | 11.6 |
| 240 | 23.2 | 0.19740 | 11.3 |
| 300 | 22.7 | 0.19325 | 11.1 |
| 360 | 22.2 | 0.18909 | 10.8 |
| 420 | 21.7 | 0.18493 | 10.6 |
| 480 | 21.3 | 0.18160 | 10.4 |
| 540 | 20.8 | 0.17742 | 10.2 |
| 600 | 20.5 | 0.17492 | 10.0 |
| 720 | 19.7 | 0.16822 | 9.6 |
| 840 | 19.0 | 0.16235 | 9.3 |
| 960 | 18.5 | 0.15815 | 9.1 |
| 1080 | 18.0 | 0.15394 | 8.8 |
| 1200 | 17.4 | 0.14889 | 8.5 |
| 1320 | 17.0 | 0.14552 | 8.3 |
| 1440 | 16.6 | 0.14214 | 8.1 |
| 1560 | 16.1 | 0.13791 | 7.9 |
| 1680 | 15.8 | 0.13537 | 7.8 |
| 1800 | 15.5 | 0.13283 | 7.6 |
| 2100 | 14.8 | 0.12690 | 7.3 |
| 2400 | 14.2 | 0.12181 | 7.0 |
| 2700 | 13.2 | 0.11331 | 6.5 |
| 3000 | 12.8 | 0.10990 | 6.3 |
| 3300 | 12.4 | 0.10649 | 6.1 |
| 3600 | 12.0 | 0.10308 | 5.9 |
| 3900 | 11.6 | 0.09967 | 5.7 |
| 4200 | 11.3 | 0.09711 | 5.6 |
| 4500 | 11.1 | 0.09540 | 5.5 |
| 4800 | 10.9 | 0.09369 | 5.4 |
| 5100 | 10.7 | 0.09198 | 5.3 |

B. Cukier

Tablica II: Wyniki pomiaru dla roztworu cukru.

| Czas $T (s)$ | Odchylenie $x (cm)$ | Kąt | |
|-----------------|------------------------|----------------|-------------------|
| | | $\gamma (rad)$ | $\gamma (^\circ)$ |
| 0 | 20.8 | 0.21885 | 12.5 |
| 60 | 20.6 | 0.21309 | 12.2 |
| 120 | 20.4 | 0.20732 | 11.9 |
| 180 | 20.2 | 0.20236 | 11.6 |
| 240 | 20.0 | 0.19740 | 11.3 |
| 300 | 19.8 | 0.19325 | 11.1 |
| 360 | 19.6 | 0.18909 | 10.8 |
| 420 | 19.5 | 0.18493 | 10.6 |
| 480 | 19.3 | 0.18160 | 10.4 |
| 540 | 19.2 | 0.17742 | 10.2 |

| Czas $T (s)$ | Odchylenie $x (cm)$ | Kąt $\gamma (rad)$ | $\gamma (^\circ)$ |
|-----------------|------------------------|-----------------------|-------------------|
| 600 | 19.0 | 0.17492 | 10.0 |
| 720 | 18.8 | 0.16822 | 9.6 |
| 840 | 18.5 | 0.16235 | 9.3 |
| 960 | 18.2 | 0.15815 | 9.1 |
| 1080 | 18.0 | 0.15394 | 8.8 |
| 1200 | 17.8 | 0.14889 | 8.5 |
| 1320 | 17.5 | 0.14552 | 8.3 |
| 1440 | 17.3 | 0.14214 | 8.1 |
| 1560 | 17.1 | 0.13791 | 7.9 |
| 1680 | 16.9 | 0.13537 | 7.8 |
| 1800 | 16.7 | 0.13283 | 7.6 |
| 2100 | 16.3 | 0.12690 | 7.3 |
| 2400 | 15.8 | 0.12181 | 7.0 |
| 2700 | 15.1 | 0.11331 | 6.5 |
| 3000 | 14.8 | 0.10990 | 6.3 |
| 3300 | 14.4 | 0.10649 | 6.1 |
| 3600 | 14.1 | 0.10308 | 5.9 |
| 3900 | 13.8 | 0.09967 | 5.7 |
| 4200 | 13.6 | 0.09711 | 5.6 |
| 4500 | 13.3 | 0.09540 | 5.5 |
| 4800 | 13.1 | 0.09369 | 5.4 |
| 5100 | 12.9 | 0.09198 | 5.3 |

IV. ANALIZA WYNIKÓW

Wzór (25) można przekształcić do postaci

$$\frac{1}{\gamma^2} = \left(\frac{4\pi}{d^2 (n_2 - n_1)^2} D \right) t, \quad (27)$$

co jest funkcją liniową $y = at + b$, gdzie

$$y = \frac{1}{\gamma^2}, \quad (28)$$

$$a = \frac{4\pi D}{d^2 (n_2 - n_1)^2}. \quad (29)$$

W momencie rozpoczęcia pomiaru w początkowym czasie $t_0 = 0s$ mamy pewien początkowy kąt wychylenia γ_0 , co daje nam niezerową wartość wyrazu wolnego b . Na rysunku 5. przedstawione jest dopasowanie linii trendu wykonane metodą regresji liniowej dla każdego z roztworów. Obliczone także zostały współczynniki a i b wraz z współczynnikiem korelacji R . Z współczynnika (29) możemy ostatecznie policzyć wartość współczynnika dyfuzji

$$D = \frac{d^2 (n_2 - n_1)^2}{4\pi} a. \quad (30)$$

Poniżej przedstawione są wyniki.

A. Sól

$$a = (198.4 \pm 1.6) \times 10^{-4} \frac{1}{s}, \quad (31)$$

$$b = (211.3 \pm 3.6) \times 10^{-1}, \quad (32)$$

$$R = 0.999. \quad (33)$$

$$D = (13.0 \pm 1.4) \times 10^{-6} \frac{cm^2}{s} \quad (34)$$

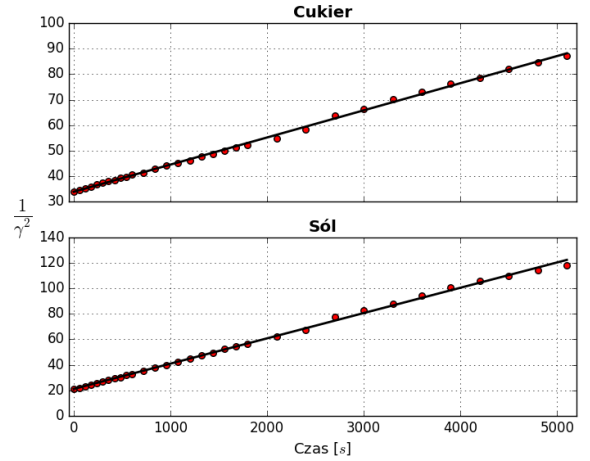
B. Cukier

$$a = (1064.4 \pm 7.2) \times 10^{-5} \frac{1}{s}, \quad (35)$$

$$b = (338.7 \pm 1.7) \times 10^{-1}, \quad (36)$$

$$R = 0.999. \quad (37)$$

$$D = (3.36 \pm 0.36) \times 10^{-6} \frac{cm^2}{s} \quad (38)$$



Rysunek 5: Dopasowanie linii trendu do punktów pomiarowych.

C. Narzędzia

Analiza została wykonana za pomocą języka Python [6], biblioteki SciPy [7]. Wykresy stworzone zostały w oparciu o moduł Matplotlib.

V. PODSUMOWANIE

Mimo, że współczynnik a został wyznaczony bardzo dokładnie, a także sama korelacja wyników pomiaru ma bardzo wysoką wartość to jednak ostateczne wartości współczynników dyfuzji zostały zmierzone z dokładnością około 10%. Otrzymany wynik jest zatem bardzo niedokładny. Wpływ na to mogła mieć precyzja pomiaru odchylenia, która nie była zbyt dobra ze względu na subiektywny sposób odmierzenia minimum piku, który nie rysował się wyraźnie i się rozmywał. Odległość kuwetki od tablicy, a także szerokość kuwetki też zostały zmierzone z wyraźnym błędem.

Wartość współczynnika dyfuzji dla roztworu soli podana przez C. Bootha, T. Beera i J. D. Penrose'a [4] to $(15 \pm 2) \times 10^{-6} \frac{cm^2}{s}$ dla temperatury $25^\circ C$. Otrzymany

przeze mnie wynik jest zbliżony do tej wartości i jest na granicy niepewności. Można jednak wyciągnąć wniosek, że gdyby pomiary zostały wykonane w wyższej temperaturze to byłyby bardzo bliskie wynikowi w publikacji. Wartość tablicowa współczynnika dyfuzji dla roztworu cukru [5] w temperaturze 12°C to $2.94 \times 10^{-6} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$. Jest ona poniżej dolnej granicy błędu wielkości zmierzonej w doświadczeniu. Jednak doświadczenie było wykonywane

w wyższej temperaturze. Można przypuszczać, że wielkości byłyby zbliżone w tych samych temperaturach.

Porównując wyniki doświadczenia z tablicowymi widzimy, że są one zbliżone. Mimo wyraźnych źródeł niepewności można wyciągnąć wniosek, że ostatecznie wyliczone współczynniki dyfuzji odpowiadają wartościom rzeczywistym.

-
- [1] Instrukcja do ćwiczenia „Wyznaczanie współczynnika dyfuzji metodą optyczną“, www.fizyka.umk.pl/wfaiis/files/dyfuzja.pdf [dostęp online: 5.12.2016].
 - [2] C. Gaffney and Cheuk-Kin Chau (2000). Using refractive index gradients to measure diffusivity between liquids. *Am. J. Phys.*, Vol. 69, No. 7, July 2001, pp. 821-825.
 - [3] Hale and Querry, Optical constants of H₂O, D₂O (Water, heavy water, ice), 1973, refractiveindex.info/?shelf=main&book=H2O&page=Hale [dostęp online: 5.12.2016].
 - [4] C. Booth, T. Beer, and J. D. Penrose (1978). Diffusion of salt in tap water. *Am. J. Phys.*, Vol. 46, No. 5, May 1978.
 - [5] Ch. D. Hodgman, Handbook of Chemistry and Physics, 40th edition, Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio 1959.
 - [6] Python Software Foundation. Python Language Reference, version 3.5.2. Available at <http://www.python.org> [Online; accessed 2016-12-05].
 - [7] Jones E, Oliphant E, Peterson P, et al. SciPy: Open Source Scientific Tools for Python, 2001-, <http://www.scipy.org/> [Online; accessed 2016-12-05].