

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА»

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРОЦЕССОВ
И ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ ВЕЩЕСТВА

Шевченко Кристина Евгеньевна

4 курс.

«Диффузия в водно-спиртовых растворах этанола и изопропанола»

Введение

Описание молекулярных взаимодействий в водно-спиртовых растворах затрудняется сильной неидеальностью этих растворов и существенными отклонениями от закона Рауля. Такая ситуация свидетельствует о сложном характере взаимодействия и сильной зависимости этого взаимодействия от концентраций компонент. Традиционным методом исследования таких растворов является анализ коэффициента диффузии и его зависимости от температуры и концентрации. Как правило, такие исследования выполнялись при малых изменениях концентраций, что позволяет применять, например, чувствительные интерференционные методы (см, например, [1]). В то же время, увеличение перепада концентраций сильно усложняет использование традиционных методов. Но современные методы анализа поля концентраций позволяют по-новому подойти к традиционным исследованиям, существенно расширить диапазон и проанализировать диффузию с сильными скачками концентраций. Предварительные эксперименты показали, что при создании сильных градиентов концентраций в системе могут возникать долгоживущие скачки показателя преломления, что, скорее всего, свидетельствует о наличии внутри раствора адсорбционных слоев. Такие слои хорошо известны для границы раздела «вода-воздух». В настоящее время такие слои интенсивно изучаются, как экспериментально, так и с помощью моделирования [2]. Наличие таких слоев в объеме, если оно будет подтверждено, позволит предложить новый метод исследования кинетики адсорбции-десорбции в таких системах. Данное исследование можно рассматривать как пробный анализ таких систем новыми методами.

1. Метод «фурье-фон» как модификация теневого фонового метода.

Появление в последнее время мониторов с высоким разрешением (в работе использовался монитор LG 24UD58-B с очень высоким «удельным» разрешением - примерно 53 пикс на кв.мм) позволяет перейти на новый уровень работы в организации теневого фонового метода (ТФМ) – фоны

могут меняться, сдвигаться и усложняться. Теневой фоновый метод основан на явлении рефракции света. При съёмке фона через прозрачную однородную среду, его изображение не искажается, если же в прозрачной среде возникает неоднородность по плотности, например из-за изменения температуры или концентрации, то детали фона на изображении будут смещены относительно того же изображения фона, но при однородной среде. Это происходит из-за изменения показателя преломления, который зависит от плотности среды и ее химического состава. По смещениям деталей фона можно восстановить изменение показателя преломления среды, а дальше плотности и получить двумерные поля концентрации или температуры усредненные по оптическому пути. Одной из альтернатив по отношению к обычно применяемым в ТФМ фонам из хаотично расположенных пятен и кросс-корреляционному методу определения смещений являются фоны, в которых яркость синусоидально зависит от пространственных координат, и методы определения фазы, которые используются в количественной интерферометрии и при измерении формы трехмерных предметов с помощью проецируемых полос.

Проведенные оценочные эксперименты для задачи диффузии в растворе показали преимущества фурье-фонов по сравнению со стандартными точечными фонами при наличии значительных градиентов показателя преломления. Пример такого фурье-фона приведен на рис.1.

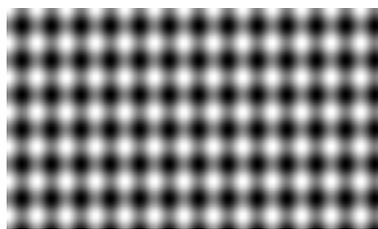


Рисунок 1. Пример фурье-фона

На первый взгляд кажется, что, по сравнению с обычным фоном хаотично расположенных пятен, данный фон начинает зависеть от яркости и его анализ существенно затрудняется, но в реальности такой фон позволяет широко использовать частотные фильтры, анализировать спектр

искаженного изображения и выделять в нем те компоненты, которые определяют смещения изображения, а, значит, и градиенты показателя преломления. По этим градиентам восстанавливается поле показателя преломления и, затем, поле концентраций. То есть после определения смещений дальнейшие действия не зависят от того, какие модификации теневого фонового метода используются.

Анализ самого метода не являлся предметом данной работы. Использовалась готовая программа по определению поля смещений, разработанная ст.н.с. кафедры молекулярных процессов и экстремальных состояний вещества Винниченко Н.А.

2. Экспериментальная установка

На рис.2 представлена экспериментальная установка для измерения распределения концентраций вещества в водных растворах теньвым фоновым методом с использованием фурье-фона.

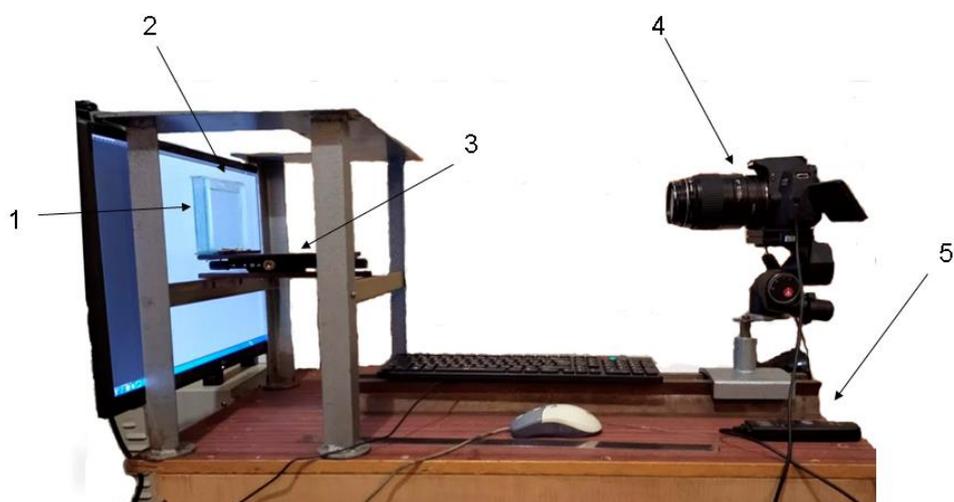


Рисунок 2. Установка для измерения распределения концентраций вещества в водных растворах теньвым фоновым методом с использованием фурье-фона. (1-монитор с изображением фурье-фона, 2-кювета с диффундирующими растворами, 3-макрорельса с креплением для кюветы, 4-фотокамера, 5-интервалометр).

Как уже отмечалось, использовался монитор (1) с высоким разрешением. Он был жестко закреплен на стальной раме. Кювета (2)

размерами 100x100x13мм также жестко фиксировалась. В кювету последовательно наливалась методом сообщающихся сосудов сначала менее плотная жидкость (раствор этанола или изопропила в воде), а затем – более плотная (вода) на дно кюветы. При аккуратном наливании жидкостей удается создать резкий перепад концентраций с видимой границей раздела (см. рис. 3), размытие начального профиля можно учесть и рассматривать диффузию от начального, достаточно резкого профиля, к полному равенству концентраций. Измерения проводились в автоматическом режиме фотокамерой (4) с помощью интервалометра (5) на протяжении времени порядка суток и более с интервалом между кадрами 5 минут. После окончания измерений жидкость в кювете перемешивалась, отстаивалась в течение нескольких часов и делался снимок невозмущенного фона. Сравнение двух фонов и позволяло определить поле смещений в разные моменты времени и построить график зависимости этих смещений от координат и времени. Одномерность задачи легко контролировалась, потому что реально получаемое поле смещений было двумерным. Для большей точности проводилось усреднение профилей по нескольким горизонтальным координатам.

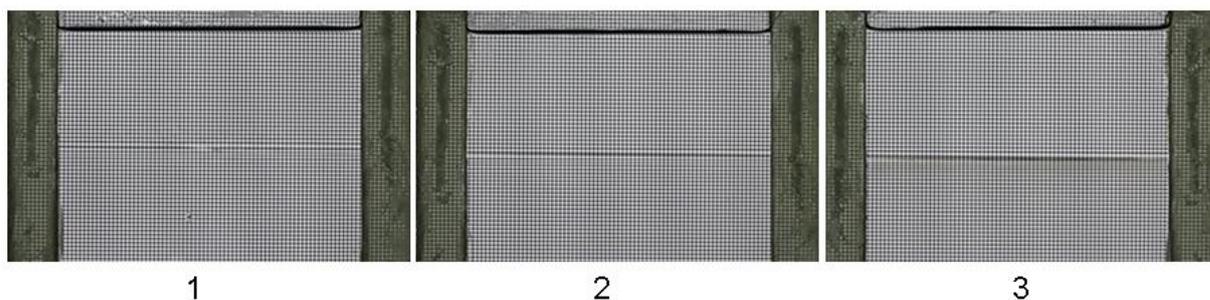
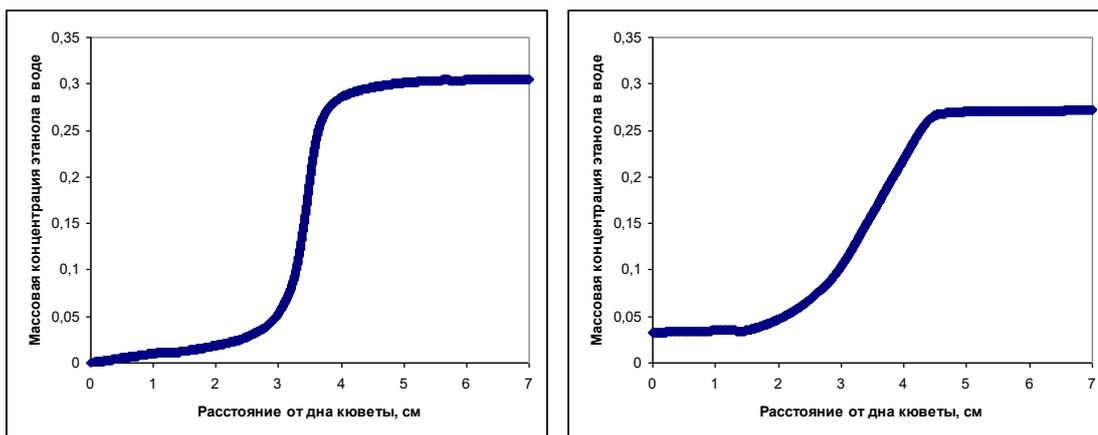


Рисунок 3. Начало диффузии раствора этанола в воде при 1-30 %, 2-50%, 3-70% массовых концентрациях, снимки кюветы на фоне экрана с фурье-фоном.

Примеры получаемых профилей приведены на рисунке 4.

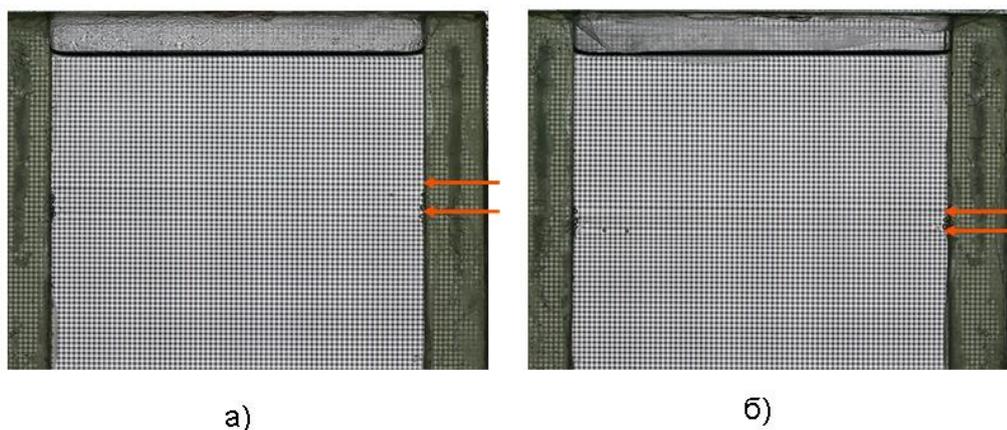


а)

б)

Рисунок 4. Вертикальные профили концентраций, восстановленные по показателю преломления, при диффузии водного раствора этанола с массовой концентрацией 0,3 в воде: а) в момент начала съёмки, б) через 9 часов после начала съёмки.

Моделирование с помощью стандартной теории диффузии при низких концентрациях дает хорошее совпадение, однако при больших концентрациях водных растворов этанола и изопропила, возникают большие скачки концентраций, которые стандартной теорией диффузии не описываются. В этом случае точно восстановить профили в местах разрывов становится трудно, но поведение разрывов можно исследовать визуально. При 30% массовой концентрации этанола возникает видимая граница, которая со временем становится незаметной на фоне, при массовой концентрации этанола 50% и 60% граница расходится и образуются две границы, которые потом исчезают (см. рис. 5).



а)

б)

Рисунок 5. Появление двух границ при диффузии а) 50% (через 3 часа 5 минут от начала съёмки и б) 60% (через 55 минут) этанола в воде.

При 70% концентрации также идёт разделение на две границы, но они не исчезают быстро, а между ними происходит сильное размытие изображения, которое наблюдается более трёх-четырёх суток.

При диффузии 25% изопропанола граница не видна с самого начала, и дальше также остаётся не заметной для глаз, если же взять 100% концентрацию изопропанола, то там возникает чёткая размытая граница, которая не рассасывается более 5,5 часов, но дополнительных слоев не возникает.

Выводы.

1. Созданная экспериментальная установка, позволяет изучать диффузионные процессы в водно-спиртовых растворах для больших перепадов концентраций и восстанавливать профили концентраций по профилю изменения показателя преломления в любые моменты времени.
2. При низких концентрациях водно-спиртового раствора процесс диффузии соответствует классическим представлениям, однако с увеличением перепада концентраций в этаноле наблюдается появление адсорбционных слоев – зон с резким изменением концентрации внутри рассматриваемого слоя, которые существуют более суток. В изопропаноле такие явления отсутствуют.

Список литературы.

1. Rashidnia, N., Balasubramaniam, R. Measurement of the mass diffusivity of miscible liquids as a function of concentration using a common path shearing interferometer. //Exp Fluids, 2004, v. 36, pp. 619–626.
2. Hyde A.E., Ohshio M., Nguyen C.V. et al. Surface properties of the ethanol/water mixture: Thickness and composition //Journal of Molecular Liquids, 2019, v.290, pp. 111005