

DIFFÚZIÓÁLLANDÓ MEGHATÁROZÁSA TÖBBRÉTEGŰ DIFFÚZIÓS RENDSZER ANYAGELOSZLÁSÁNAK ISMERETÉBEN

GLÜCK VERA

Összefoglalás

Ismeretes, hogy a diffúzióállandó egyik meghatározási módja az ú. n. Oeholm-féle módszer. Ennek keresztülviteléhez általában használatban volt a Stefan—Kawalki-féle táblázat. A dolgozat a Stefan—Kawalki táblának finomítását adja, amennyiben nem négyrétegű diffúziós rendszerre, hanem többrétegű diffúziós rendszerre állapítja meg az anyageloszlást. A dolgozat első fele a számítási módszert, második része pedig magukat a táblázatokat tartalmazza.

A diffúzióállandó kísérleti meghatározásának egyik elterjedt módszere az Oeholm-féle eljárás. Ez a Fick-féle második törvényen :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

alapszik. Ugyanis fenti differenciálegyenletet megoldva megkapjuk a koncentrációt, illetve annak integrálásával az anyagmennyiség rétegenkénti eloszlását, mely függvénye lesz a bevezetett dimenzió nélkül $\tau = \frac{D \cdot t}{l^2}$ mennyiségnek.

Stefan és Kawalki táblázatát állítottak össze [1], melyből a $\frac{h^2}{Dt}$ tört értéke olvasható le, ha a diffúzió kezdetétől számított t időpontban ismeretes az egyes rétegek anyagtartalma. A $\frac{h^2}{Dt}$ -ben h jelenti egy réteg magasságának felét. Erdey-Grúz—Proszt Fizikai-kémiai praktikuma [2] is közli az említett táblázatot ; ott a szerzők $\frac{h^2}{4Dt}$ függvényében adják a rétegek anyagtartalmát, ugyanis h -val egy réteg magasságát jelölik.

A Stefan—Kawalki-féle táblázat csak négyrétegű diffúziós rendszer (a betöltött anyagmennyiség az egész oldat térfogatának negyede) esetében használható.

Intézetünkben ezért a Központi Biokémiai Ipari Kutató Laboratórium megbízásából számításokat végeztünk a 2, 3, 4 és 10 rétegű diffúziós rend-

szerek anyageloszlásának meghatározására. Számításainkból táblázatot állítottunk össze. A mi táblázataink az egyes rendszerek rétegeinek anyagtartalmát $\frac{Dt}{l^2}$ függvényében adják, ahol l -lel az összes réteg együttes hosszát jelöltük.

A következőkben ismertetjük a Fick-féle differenciálegyenletnek megoldását, melynek alapján a majd alább közlendő táblázatot készítettük.

A

$$(1) \quad \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

egyenletnek

$$C(x, 0) = \begin{cases} C_0 & 0 \leq x \leq x_0 \\ 0 & x_0 \leq x \leq l \end{cases}$$

és

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0} = 0 \quad \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=l} = 0$$

feltételek melletti megoldását $C = f(x)e^{-\lambda t}$ alakban keressük. Fentiekben l -lel az oldatoszlop hosszát, C_0 -val az edény aljára rétegezett oldat koncentrációját, x -szel az edény aljától mért távolságot, t -vel pedig az időt jelöltük.

Hasonló gondolattal mint az irodalomban megtalálható [3] (1) egyenlet megoldásául $C(x, t)$ -t a következő végtelen sor alakjában kapjuk:

$$(2) \quad C(x, t) = C_0 \left\{ \frac{x_0}{l} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sin \frac{n\pi}{l} x_0 \cos n \frac{\pi}{l} x e^{-\frac{n^2 \pi^2}{l^2} D t} \right\}$$

$$\frac{C}{C_0} = \gamma, \quad \frac{Dt}{l^2} = \tau, \quad \frac{x}{l} = \xi \quad \left(\xi_0 = \lambda = \frac{x_0}{l} \right)$$

dimenzió nélküli mennyiségek bevezetésével

$$(3) \quad \gamma(\xi, \tau, \lambda) = \lambda + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-n^2 \pi^2 \tau}}{n\pi} [\sin n\pi(\lambda + \xi) + \sin n\pi(\lambda - \xi)].$$

Az oldószertben lévő anyag mennyiségét a koncentráció (3) alatti kifejezésének ξ szerinti integrálásával kapjuk meg, mely szintén dimenzió nélküli mennyiség.

$$(4) \quad F(\xi, \tau, \lambda) = \lambda \xi + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-n^2 \pi^2 \tau}}{n^2 \pi^2} [\cos n\pi(\lambda - \xi) - \cos n\pi(\lambda + \xi)]$$

Ha $F(\xi, \tau; \lambda)$ -t $C_0 l$ -lel szorozzuk, nyerjük az anyagmennyiséget gramm-molekulákban kifejezve.

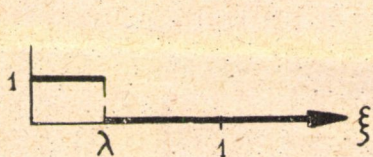
Fenti végtelen sor alakban kapott megoldás kis τ értékekre nagyon lassan konvergál. (1) egyenlet megoldásának kiszámítására a sort így csak $0,035 \leq \tau$ értékekre használtuk. Kis τ , $\tau \leq 0,035$ értékekre más megoldási módszert használtunk:

Ha végtelen hosszúságúnak feltételezünk egy edényt, melyben $\gamma_0(\xi, 0; \lambda)$ kezdeti koncentrációjú oldat van, akkor a koncentráció, mint a hely és idő függvénye, a következő integrállal számítható ki [4]:

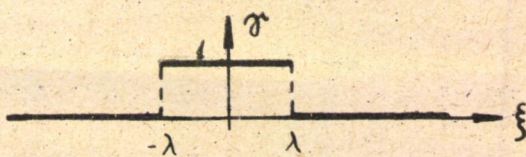
$$(5) \quad \gamma(\xi, \tau; \lambda) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \gamma_0(\xi + 2\sqrt{\tau}\eta) e^{-\eta^2} d\eta.$$

Kis τ értékekre az edényt, melyben a diffúzió végbemegy, végtelen hosszúságúnak feltételezzük. Az edényben levő valóságos kezdeti koncentráció

$$\gamma_0 = \begin{cases} 1 & 0 < \xi < \lambda \\ 0 & \lambda < \xi < 1 \end{cases}$$



1. ábra

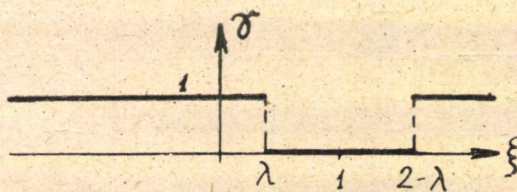


2. ábra

függvényét az egész, végtelen hosszúságú edényre a következő módon kiterjesztett koncentrációfüggvényekkel helyettesítjük:

$$\text{I.} \quad \xi < 1 - \lambda \quad \gamma_0 = \begin{cases} 1 & -\lambda < \xi < \lambda \\ 0 & |\xi| > \lambda \end{cases}$$

$$\text{II.} \quad \xi > 1 - \lambda \quad \gamma_0 = \begin{cases} 0 & \lambda < \xi < 2 - \lambda \\ 1 & \xi < \lambda \text{ és } \xi < 2 - \lambda \end{cases}$$



3. ábra

(5)-be a megfelelő kezdeti koncentrációfüggvényeket helyettesítve kapjuk, hogy

$$\text{I.} \quad \xi < 1 - \lambda \quad \text{esetben} \quad \gamma_I = \frac{1}{2} \left[\Phi \left(\frac{\lambda - \xi}{2\sqrt{\tau}} \right) + \Phi \left(\frac{\lambda + \xi}{2\sqrt{\tau}} \right) \right]$$

$$\text{II.} \quad \xi > 1 - \lambda \quad \text{esetben} \quad \gamma_{II} = 1 - \frac{1}{2} \Phi \left(\frac{2 - \lambda - \xi}{2\sqrt{\tau}} \right) - \frac{1}{2} \Phi \left(\frac{\xi - \lambda}{2\sqrt{\tau}} \right)$$

ahol

$$\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\xi^2} d\xi.$$

Az oldatban levő $F(\xi, \tau; \lambda)$ anyag mennyiséget

I. $\xi < 1 - \lambda$ esetre

$$F = \frac{1}{2} \left\{ \left(\xi + \lambda \right) \Phi \left(\frac{\xi + \lambda}{2\sqrt{\tau}} \right) + 2 \sqrt{\frac{\tau}{\pi}} e^{-\left(\frac{\xi + \lambda}{2\sqrt{\tau}} \right)^2} - (\xi - \lambda) \Phi \left(\frac{\xi - \lambda}{2\sqrt{\tau}} \right) - 2 \sqrt{\frac{\tau}{\pi}} e^{-\left(\frac{\xi - \lambda}{2\sqrt{\tau}} \right)^2} \right\}$$

II. $\xi > 1 - \lambda$ esetre pedig

$$F = \lambda - \left[1 - \xi + \frac{\xi - 2 - \lambda}{2} \Phi \left(\frac{2 - \lambda - \xi}{2\sqrt{\tau}} \right) + \frac{\xi - \lambda}{2} \Phi \left(\frac{\xi - \lambda}{2\sqrt{\tau}} \right) - \sqrt{\frac{\tau}{\pi}} e^{-\left(\frac{2 - \lambda - \xi}{2\sqrt{\tau}} \right)^2} + \sqrt{\frac{\tau}{\pi}} e^{-\left(\frac{\xi - \lambda}{2\sqrt{\tau}} \right)^2} \right]$$

képletek szolgáltatják.

Az előbb ismeretett módszerekkel számított táblázatokat az alábbiakban közöljük.

Lineáris diffúzió anyagsűrűségeloszlása

$$\lambda = \frac{1}{10}$$

1. réteg	2. réteg	3. réteg	4. réteg	5. réteg	6. réteg	7. réteg	8. réteg	9. réteg	10. réteg	$\tau = \frac{Dt}{R^2}$
relatív anyagtartalma 10 000 törtérseiben kifejezve										
6095	3075	745	80	4	0	0	0	0	0	0,005
4854	3246	1412	398	75	11	9	0	0	0	0,01
4139	3122	1735	722	222	49	10	1	0	0	0,015
3687	2943	1874	950	384	123	31	6	1	0	0,02
3340	2792	1939	1106	521	199	77	21	3	1	0,025
3089	2642	1936	1214	649	300	118	39	10	4	0,03
2880	2517	1923	1283	748	382	170	66	23	8	0,035
2442	2219	1832	1373	935	579	326	168	82	43	0,05
2016	1888	1660	1367	1054	764	522	341	223	166	0,075
1756	1673	1518	1311	1081	853	649	475	371	312	0,1
1445	1400	1315	1199	1065	926	796	621	669	564	0,15
1269	1243	1193	1123	1042	947	886	807	757	732	0,2
1165	1148	1118	1075	1025	974	924	882	852	836	0,25
1100	1090	1072	1046	1016	984	954	928	910	900	0,3

$$\lambda = \frac{1}{4}$$

1. réteg	2. réteg	3. réteg	4. réteg	5. réteg	6. réteg	7. réteg	8. réteg	$\tau = \frac{Dt}{l^2}$
relatív anyagtartalma 10 000 törtrészeiben kifejezve								
4797	3606	1394	194	8	0	0	0	0,005
4420	3324	1672	498	80	7	0	0	0,01
4083	3156	1806	716	201	33	4	0	0,015
3798	3026	1882	890	310	78	14	2	0,02
3561	2910	1924	1030	411	123	33	7	0,025
3361	2805	1944	1108	515	192	58	16	0,03
3186	2711	1947	1183	597	255	87	33	0,035
2795	2466	1918	1313	789	418	198	103	0,05
2371	2168	1811	1384	968	627	394	276	0,075
2095	1954	1701	1385	1060	776	568	460	0,1
1752	1675	1531	1345	1147	966	828	755	0,15
1555	1508	1422	1310	1189	1077	992	946	0,2
1436	1408	1355	1287	1213	1145	1092	1064	0,25
1361	1346	1314	1273	1228	1186	1154	1137	0,3

$$\lambda = \frac{1}{3}$$

1. réteg	2. réteg	3. réteg	4. réteg	5. réteg	6. réteg	$\tau = \frac{Dt}{l^2}$
relatív anyagtartalma 10 000 törtrészeiben kifejezve						
4921	3872	1138	69	0	0	0,005
4733	3565	1451	249	3	1	0,01
4520	3397	1610	425	36	13	0,015
4315	3282	1715	573	92	22	0,02
4125	3191	1789	698	157	40	0,025
3954	3112	1843	803	224	65	0,03
3815	3033	1878	880	305	88	0,035
3432	2843	1939	1070	490	218	0,05
2981	2585	1944	1271	747	470	0,075
2670	2385	1907	1382	942	707	0,1
2269	2105	1824	1503	1228	1071	0,15
2032	1934	1764	1568	1399	1301	0,2
1890	1830	1726	1607	1503	1443	0,25
1803	1766	1703	1630	1567	1530	0,3

$$\lambda = \frac{1}{2}$$

1. réteg	2. réteg	3. réteg	4. réteg	5. réteg	6. réteg	7. réteg	8. réteg	$\tau = \frac{Dt}{l^2}$
relatív anyagtartalma 10 000 törtrészeiben kifejezve								
2500	2496	2406	1800	700	90	8	0	0,005
2496	2460	2252	1664	838	245	44	2	0,01
2482	2403	2142	1592	906	360	96	20	0,015
2454	2348	2058	1550	951	447	145	48	0,02
2418	2286	1991	1520	980	508	214	82	0,025
2374	2234	1937	1500	1002	560	265	128	0,03
2329	2185	1894	1481	1019	586	315	171	0,035
2192	2054	1792	1442	1058	708	446	308	0,05
2009	1858	1669	1398	1102	830	623	511	0,075
1828	1740	1577	1365	1135	922	760	672	0,1
1603	1549	1450	1320	1180	1050	951	897	0,15
1465	1433	1372	1293	1207	1128	1067	1034	0,2
1382	1361	1324	1277	1224	1175	1138	1118	0,25
1330	1318	1295	1266	1234	1204	1182	1170	0,3

Fenti táblázatokban $\lambda = \frac{x_0}{l}$ viszonyszám értéke adja meg, hogy a betöltött anyagmennyiség hányadrésze az egész edényben levő oldatnak; $\tau = \frac{Dt}{l^2}$ -ben t a diffúzió kezdetétől számított idő, l az egész oldatoszlop hossza. A táblázatokból $\lambda = \frac{1}{2}$ és $\frac{1}{4}$ esetén minden $\frac{1}{8}$ -ad réteg, $\lambda = \frac{1}{10}$ -nél minden $\frac{1}{10}$ -ed réteg, $\lambda = \frac{1}{3}$ -nál pedig minden $\frac{1}{6}$ -od réteg anyagtartalma olvasható le 10 000 törtrészeiben kifejezve a számított τ értékek függvényében.

IRODALOM

- [1] *Kawalki*: Annalen der Physik und Chemie 1894. 52, 185. és 366. o.
- [2] *T. Erdey-Grúz—J. Prosz*: Fizikai-kémiai praktikum. 182. o. (1950)
- [3] *Ph. Frank—R.V. Mises*: Die Differential und Integralgleichungen II. 557. o.
- [4] *B. Baule*: Die Mathematik des Naturforschers und Ingenieurs VI. 52. o. (1950)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОСТОЯННОЙ ДИФФУЗИИ ПРИ ИЗВЕСТНОМ РАСПРЕДЕЛЕНИИ ВЕЩЕСТВА МНОГОСЛОЙНОЙ ДИФFUЗИОННОЙ СИСТЕМЕ

В. Глюк

Резюме

Известно, что одним из способов определения постоянной диффузии является таа называемый метод Ехольма. Для выполнения этого обыкновенно применялась таблиц Стефана—Кавалки. Работа уточняет таблицу Стефана Кавалки, определяя распределение вещества не для четырёхслойной, а для многослойной диффузионной системы. Первая часть работы содержит метод вычисления, а вторая часть таблицы.

BESTIMMUNG DER DIFFUSIONSKONSTANTE IN KENNTNIS DER MATERIEVERTEILUNG DES MEHRSCICHTIGEN SYSTEMS

V. GLÜCK

Zusammenfassung

Eine der Methoden zur Bestimmung der Diffusionskonstante ist die sogenannte Ocholsche Methode, zu deren Durchführung man im allgemeinen die Stefan-Kawalkischen Tabellen gebraucht.

Die vorliegende Abhandlung gibt eine Verfeinerung der Stefan-Kawalkischen Tabellen, indem die Materieverteilung nicht für ein vierschichtiges, sondern für ein mehrschichtiges Diffusionssystem bestimmt wird.

Der erste Teil stellt die Berechnungsmethode dar, der zweite enthält die Tabellen.