АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том VIII 1962 Вып. 1

ИЗМЕНЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКА

М. Е. Архангельский

Для случая диффузии в полубесконечной двухфазной среде, при использовании метода наблюдения процесса диффузии под микроскопом, получена простая связь между коэффициентом диффузии и другими параметрами системы. Показано, что ультразвуковые колебания частоты 2 *мггц* изменяют коэффициент диффузии электролита в гель желатины, уменьшая энергию активации процесса диффузии. Получена зависимость эффекта ускорения диффузии под действием ультразвука от звукового давления, концентрации желатины в геле и структурных свойств последнего.

Как нами было показано ранее [1], ускорение процесса диффузии раствора медного купороса в гель желатины в ультразвуковом поле происходит главным образом за счет действия звукового давления.

Настоящая работа посвящена рассмотрению тех изменений диффузионной системы, происходящих в ультразвуковом поле, которые определяют ускорение процесса диффузии электролита (концентрированный раствор медного купороса) в гель желатины. Примененный нами способ наблюдения продвижения фронта диффузии под микроскопом [1] позволяет в случае диффузии в системе, состоящей из двух полубесконечных сред, найти зависимость изменения концентрации диффундирующего вещества C на расстоянии S от границы раздела как функцию времени при различных значениях коэффициента диффузии D, температуры T и начальной концентрации C_0.

Как известно, уравнение диффузии и теплопроводности имеет вид;

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial S^2}. \tag{1}$$

Если концентрацию медного купороса в растворе обозначить через C_1, а в геле — через C_2, то начальные условия для рассматриваемого случая запишутся так:

$$C_1 = C_0 \text{ для } S \leqslant 0 \text{ и } t = 0,$$
$$C_2 = 0 \text{ для } S > 0 \text{ и } t = 0$$

и условие на границе

$$D_1\frac{\partial C_1}{\partial S} = D_2\frac{\partial C_2}{\partial S} \text{ для } S = 0 \text{ и } t > 0,$$

где D_1 — коэффициент диффузии в растворе, D_2 — коэффициент диффузии в геле. Кроме того, на границе раздела ($S = 0$) должно быть выполнено условие непрерывности; $C_1/C_2 = k$ при $t \to \infty$. Когда процесс диффузии достигает состояния равновесия, концентрация диффундирующего вещества в обеих фазах различается в k раз (k — некоторая постоянная).

При указанных условиях решение уравнения (1) для среды, в которую происходит диффузия (гель), дается равенством [2],

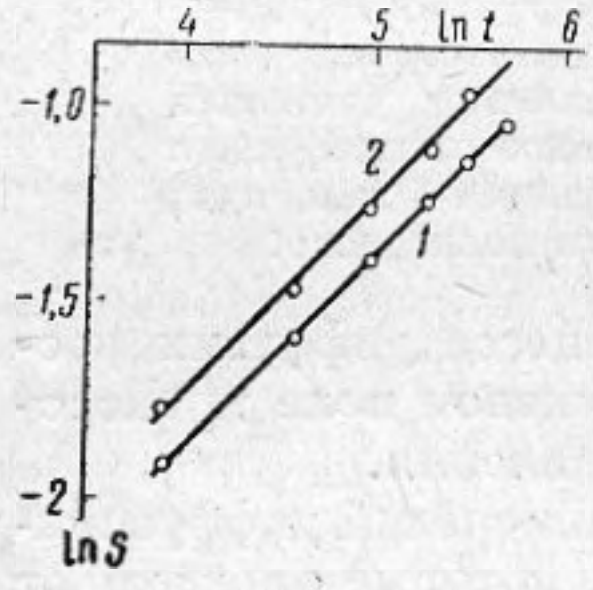
$$C_2 = \frac{k\cdot C_0}{1 + k\sqrt{D_2/D_1}}\left[1 - \psi\left(\frac{S}{2\sqrt{D_2\cdot t}}\right)\right], \tag{2}$$

где $\psi(S/2\sqrt{D_2\cdot t})$ — вероятностный интеграл, часто называемый «функцией ошибок».

В нашем случае можно положить $k = 1$. Кроме того, при изменении отношения D_2/D_1 в 2—3 раза сумма в знаменателе равенства (2) меняется всего лишь в 1,2—1,3 раза, т. е. концентрация диффундирующего вещества в геле очень слабо зависит от внешнего коэффициента диффузии D_1. Поэтому мы имеем приближенно

$$C_2 \approx \frac{C_0}{2}\left[1 - \psi\left(\frac{S}{2\sqrt{D_2 \cdot t}}\right)\right]. \tag{3}$$

Мы полагаем далее, что равенство (3) остается справедливым также и в ультразвуковом поле при том условии, что влиянием радиационного давления и акустического ветра на процесс диффузии можно пренебречь. Невыполнение этих предположений приводит к другим граничным условиям, учитывающим конвективный массообмен на границе раздела двух фаз, в результате чего в решение задачи войдет вместо коэффициента внешней диффузии D известный параметр Нуссельта Nu. В наших экспериментах акустический ветер устранялся звукопроницаемой пленкой, расположенной на расстоянии двух миллиметров от образца, а изменение концентрации C_2 за счет влияния радиационного давления при использованных интенсивностях звука было значительно меньше ошибки измерений [1].



Фиг. 1

В работе [1] при наблюдении фронта диффузии мы находили зависимость $S(t)$ для определенной видимой «граничной» концентрации медного купороса $C_2 = C_г$. Поэтому, разрешая соотношение (3) относительно величины S, получим

$$S = 2\sqrt{D_2 \cdot t} \cdot \psi^* (C_0 - 2C_г), \tag{4}$$

где ψ^* — обратная функциональная зависимость по отношению к ψ.

Экспериментальная зависимость $S(t)$ хорошо подчиняется соотношению (4), что иллюстрируется фиг. 1, где результаты, полученные в работе [1, фиг. 4], нанесены в системе координат $\ln S$ и логарифма времени t с учетом нагрева образца в ультразвуковом поле. Прямая *1* относится к процессу диффузии в отсутствие звукового поля, прямая *2* — к процессу при воздействии звука.

Мы видим, что наличие звуковых колебаний приводит к смещению прямой параллельно самой себе, причем тангенс угла наклона остается неизменным и равным 0,51, что дает хорошее согласие с формулой (4). Поэтому, опираясь на соотношение (4), можно предположить, что ускорение процесса диффузии под действием звука определяется изменением внутреннего коэффициента диффузии D_2 [3]. Последний, в отличие от коэффициента диффузии в растворе D_1, который пропорционален $\sqrt{T}$ и зависит от кинетической энергии диффундирующих молекул [4], является функцией температуры, характерной для аморфных тел [5]:

$$D_2 = D_1 e^{-U/RT}, \tag{5}$$

где U — энергия активации процесса диффузии в *ккал/моль*, R — постоянная, равная 1,986 *кал/моль·град*. Подставляя равенство (5) в (4), получим

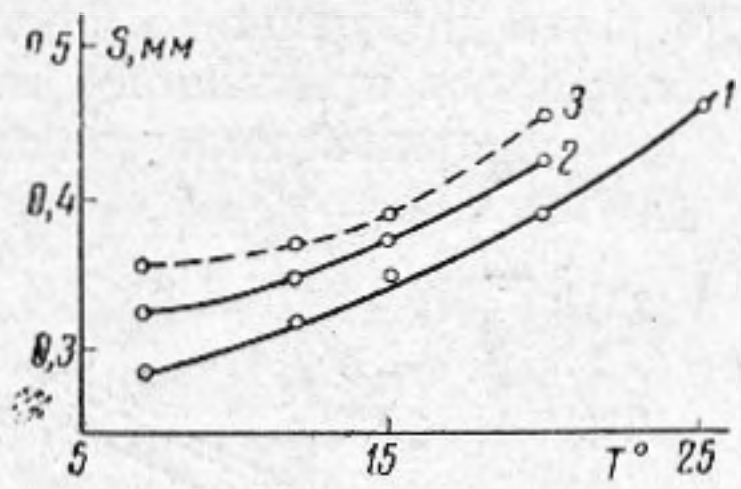
$$S = 2\sqrt{D_1 t} \cdot \psi^* (C_0 - 2C_г) \cdot e^{-U/2RT}. \tag{6}$$

Так как коэффициент внутренней диффузии D_2 значительно более сильно зависит от температуры, чем коэффициент D_1, то изменения последнего

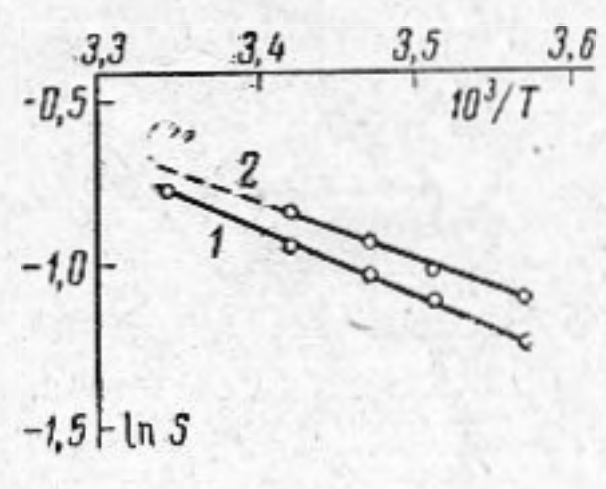
мало влияли на величину S; поэтому можно считать, что в выражении (6) зависимость от температуры определяется лишь членом $e^{-U/2RT}$.

На фиг. 2, кривой *1* представлена экспериментальная зависимость пути S, пройденного фронтом диффузии за время $t = 240$ *сек*, от температуры T. Она хорошо подчиняется экспоненциальному закону (6), так как в системе координат $\ln S$ и $1/T$ изображается прямой (фиг. 3, *1*). Тангенс угла наклона этой прямой определяет энергию активации процесса диффузии медного купороса в гель с 25% содержанием желатины. Она оказалась равной $U = 8{,}1$ *ккал/моль*, что хорошо согласуется с литературными данными [6].

При действии звука с частотой $f = 3$ *мггц* и интенсивностью $I = 0{,}88$ *вт/см*^{2} на процесс диффузии получается зависимость пути S от



Фиг. 2



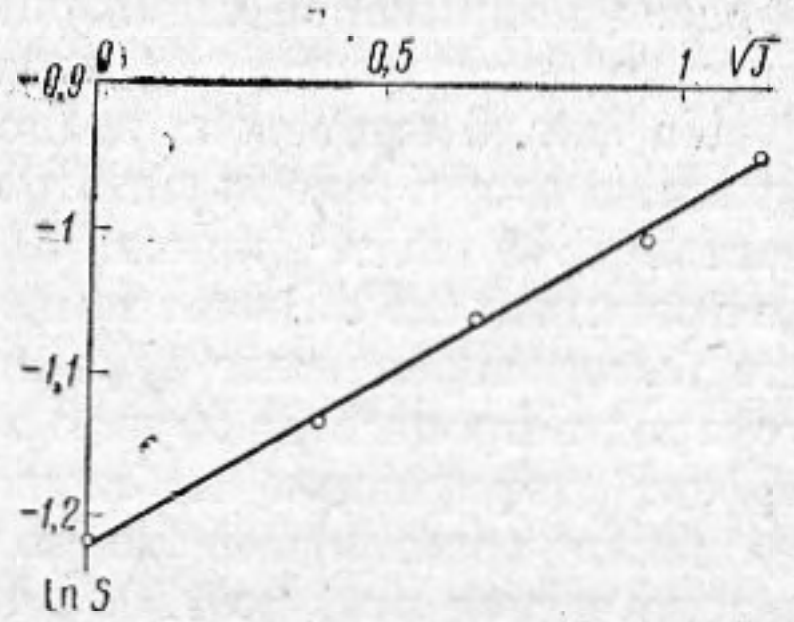
Фиг. 3

температуры, показанная на фиг. 2, *3*. Вычет нагрева образца в ультразвуковом поле приводит к кривой *2*, показанной на фиг. 2. В системе координат фиг. 3 эта кривая выпрямляется (прямая *2*) и располагается выше прямой *1*, имея другой тангенс угла наклона, что свидетельствует об изменении энергии активации процесса. Последняя уменьшается и становится равной $U' = 6{,}6$ *ккал/моль*.

Аналогичный результат получается на основании экспериментальной зависимости пути S, пройденного фронтом диффузии за время $t = 240$ *сек*, от интенсивности I звуковых колебаний при частоте $f = 2$ *мггц*. С учетом нагрева образца (25% желатины) в ультразвуковом поле в системе координат ($\ln S$, $\sqrt{I}$) эта зависимость становится линейной (фиг. 4). Поэтому на основании соотношения (6) и фиг. 4 мы можем принять

$$S = A \cdot e^{-U'/2RT}, \qquad (7)$$

где $A = 2\sqrt{D_1} \cdot t\ \psi^*(C_0 - 2C_\Gamma)$, $U' = U - \beta\sqrt{I}$ и β — постоянная, имеющая размерность $\left[\frac{\text{ккал. сек}}{\text{моль. см}}\right]^{1/2}$. Таким образом, именно



Фиг. 4

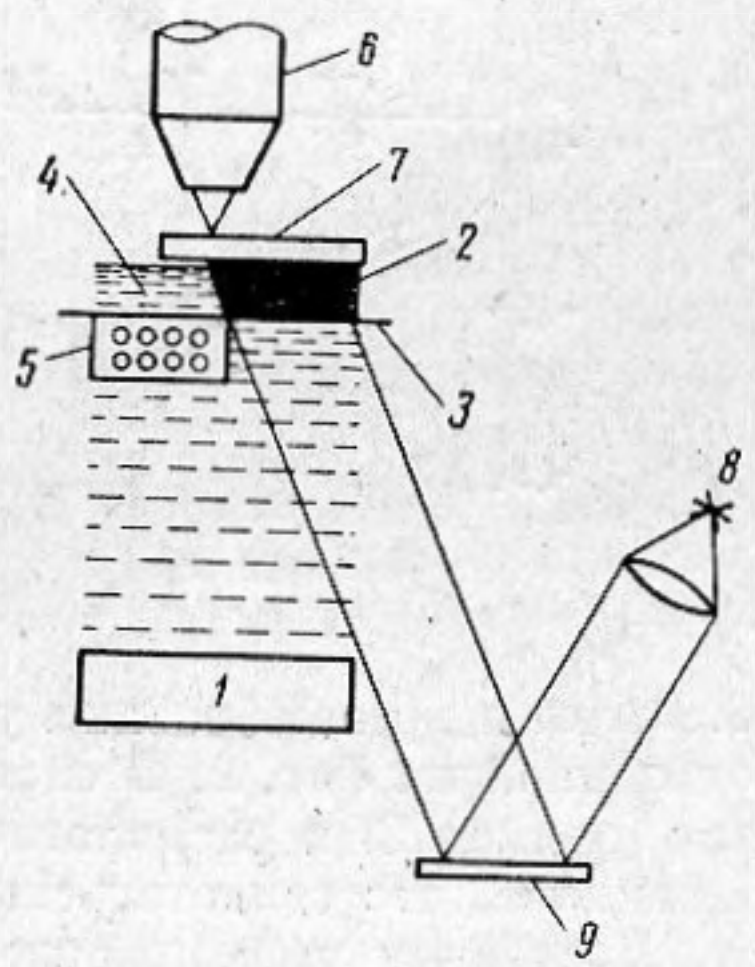
воздействие звукового давления (пропорционального $\sqrt{I}$), определяет изменение энергии активации процесса. При $I \to 0$ равенство (7) переходит в равенство (6).

На этих основаниях можно прийти к заключению, что специфическое действие ультразвуковых колебаний на процессе диффузии приводит к изменению коэффициента внутренней диффузии D_2 или точнее — энергии активации процесса диффузии U, а не к увеличению кинетической энергии молекул диффундирующего вещества [7]. Если бы наблюдалось последнее, то зависимость $S(I)$ была бы линейной функцией в системе координат ($\ln S$, $\ln I$), что в действительности не имеет места.

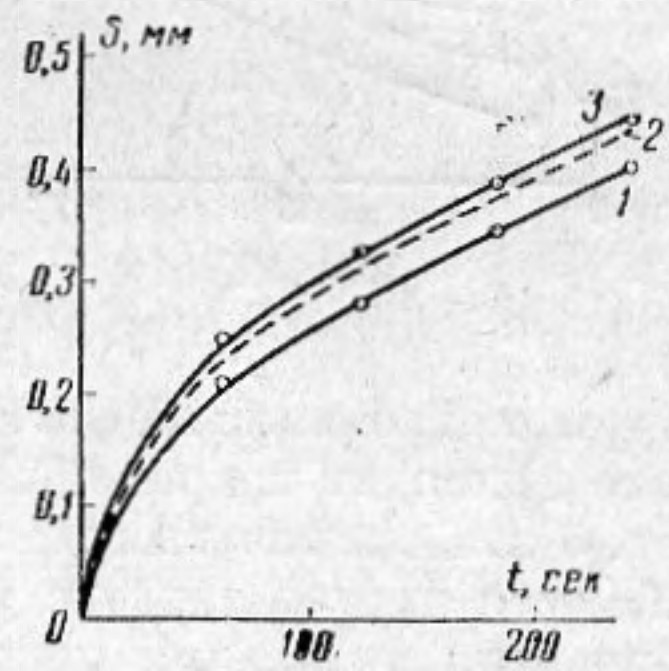
Коэффициент диффузии D_2 зависит от свойств геля и его концентрации. При падении звуковой волны на границу раздела двух сред часть звуко-

вой энергии проникает из жидкости в гель, вызывая в нем периодические напряжения и деформации. Наличие последних изменяет каким-то образом диффузионную проницаемость геля, приводя к снижению потенциального барьера системы.

Для подтверждения того факта, что деформация студня желатины может привести к изменению скорости диффузии, были проделаны эксперименты по наблюдению процесса диффузии электролита в гель, подвергаемый быстропеременным деформациям. С этой целью ультразвуковые колебания частоты $f = 2$ *мггц* от излучателя *1* (фиг. 5) вводились непосредственно в образец *2*, с 25% содержанием желатины, через звукопроницаемую пленку *3*. Раствор медного купороса *4* экранировался от звуковой волны пористым отражающим экраном *5*. Так как продвижение фронта диффузии во времени наблюдалось при помощи микроскопа *5* у верхней поверхности образца, то для создания пучности звукового давления в этой области образец покрывался стеклышком *7* толщиной 2 *мм*. Источник света *8* и зеркало *9* позволяли подбирать выгодное освещение поля наблюдения.



Фиг. 5.



Фиг. 6

На фиг. 6 приведена зависимость пути S, пройденного фронтом диффузии, в отсутствие звука (кривая *1*) и при воздействии звука интенсивностью 0,43 *вт/см*^{2} (кривая *3*) *. Нагрев образца в ультразвуковом поле не превышал 2,8°. Вычет температуры дает кривую *2*, которая показывает, что быстропеременные деформации желатинового образца действительно ускоряют процесс диффузии электролита в гель. Подобный ускоряющий эффект деформации наблюдается и на низких частотах, например при дублении хромированного коллагена растительными дубителями в диапазоне частот от 1 до 1000 *гц* (в среднем на 40—60%) [8].

Известно, что полимеры и гели в зависимости от скорости деформации ведут себя то как вязкие жидкости, то как твердые тела. Жесткость геля J, величина обратная модулю упругости, является функцией скорости деформации и дается соотношением [9]:

$$J = \frac{1}{E_0} + \frac{1}{E_э(1 + \omega^2\tau^2)}, \tag{8}$$

где E_0 — динамический модуль упругости, $E_э$ — статический модуль упругости, $\omega = 2\pi f$ — круговая частота, τ — время релаксации.

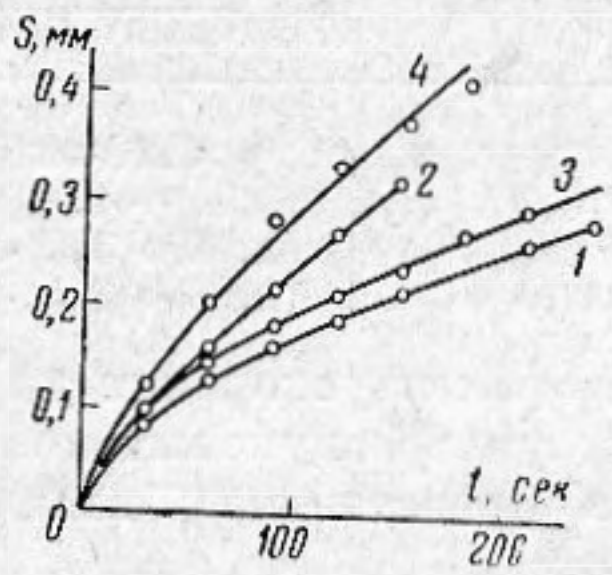
Следовательно, общая упругая деформация геля складывается из изменения среднего расстояния между молекулами (модуль E_0) и изменения характера расположения асимметричных цепочечных молекул, например, поворота, выпрямления и других (модуль $E_э$). На высоких часто-

* Измерения проведены В. Г. Пимштейном.

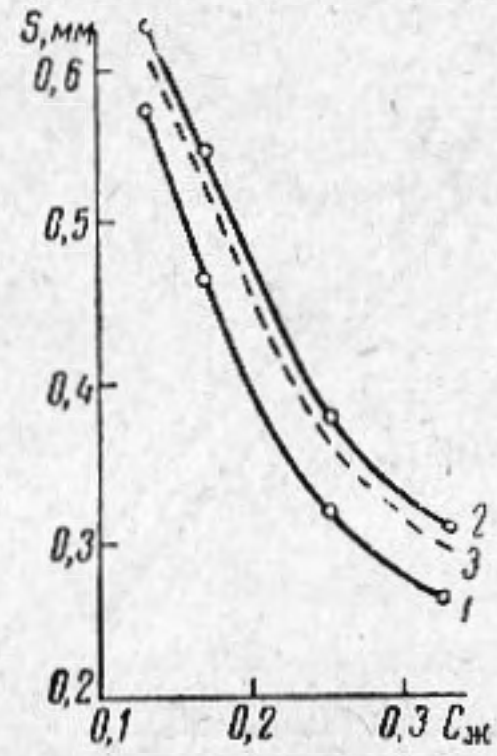
тах, когда $\omega \to \infty$, жесткость определяется в основном динамическим модулем E_0, на низких — когда $\omega \to 0$ статическим модулем $E_э$ ($E_0 \gg E_э$).

Если колебательное механическое напряжение, приложенное к образцу геля, постоянно во всем диапазоне частот, то постоянна и динамическая деформация ε_0, так как E_0 не зависит от частоты. Высокоэластическая же деформация $\varepsilon_э$ возникает только на низких частотах (в частности, при статической деформации) и зависит от частоты. Поэтому можно попытаться выяснить роль обеих деформаций в ускорении процесса диффузии.

Для этого было определено влияние статической деформации студня желатины (12,5%) на диффузию в него медного купороса. Исследуемый образец геля размером $1{,}5 \times 0{,}7 \times 0{,}7$ *см*^{3} растягивался (сжимался) на 2 *мм* (относительная деформация $\varepsilon_э = 0{,}133$) и од-



Фиг. 7



Фиг. 8

на его грань приводилась в соприкосновение с раствором электролита. Продвижение фронта диффузии наблюдали в микроскоп.

На фиг. 7 приведены результаты измерений (для разных партий желатины) с недеформированным (кривые *1* и *2*) и растянутым (сжатым) образцами (кривые *3* и *4*). Видно, что как сжатие, так и растяжение дают приблизительно одинаковое ускорение процесса диффузии (в среднем на 15%), причем величина ускорения такая же, как и при воздействии ультразвука с частотой 2 *мггц* и интенсивностью $I = 0{,}45$ *вт/см*^{2} (фиг. 4).

Поэтому напряжение, развиваемое в образце при быстропеременных деформациях с учетом одинакового действия обоих полупериодов, оказывается равным $\sigma_0 = 1{,}2 \cdot 10^5$ *дин/см*^{2}, тогда как в случае статической деформации $\sigma_э = 3{,}8 \cdot 10^4$ *дин/см*^{2} (измеренный нами статический модуль равен $E_э = 2{,}88 \cdot 10^5$ *дин/см*^{2}, т. е. $\sigma_э$ в три раза меньше σ_0).

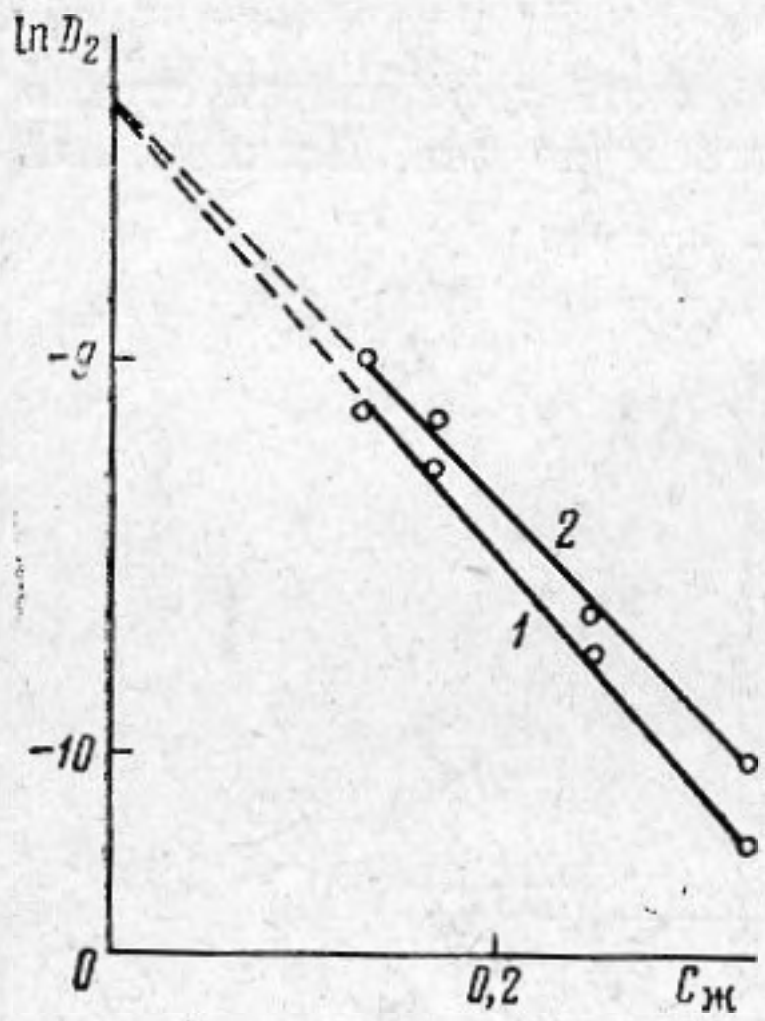
Напряжение $\sigma_э$ изменяет как среднее расстояние между молекулами, аналогично напряжению σ_0, так и конфигурацию цепочечных молекул. Следовательно, эффект ускорения диффузии, полученный нами при статической деформации и равный эффекту ускорения при действии звука, по-видимому, обусловлен в большей степени высокоэластической деформацией $\varepsilon_э$, так как развиваемая при этом упругая деформация ε_0 в три раза меньше, чем в случае ультразвукового воздействия.

Как модуль упругости, так и коэффициент диффузии, сильно зависят от концентрации желатины в образце. На фиг. 8 приведена полученная нами зависимость пути S, пройденного фронтом диффузии за время $t = 240$ *сек* от концентрации желатины $C_ж$ без звука (кривая *1*) и при действии звука интенсивностью $I = 0{,}8$ *вт/см*^{2} ($f = 2$ *мггц*) (кривая *2*). Вычет нагрева образца в ультразвуковом поле дает кривую *3*. Воспользовавшись соотношением (4), таблицей, где приведены значения видимой «граничной» концентрации купороса $C_г$ для разных концентраций желатины в образце $C_ж$, и кривыми *1* и *3* фиг. 8, можно построить зависимость коэффициента диффузии в геле D_2 без звука и со звуком от концентрации желатины

$C_ж$. Для значения концентрации желатины $C_ж = 0$ может быть взят коэффициент диффузии медного купороса в воде при его предельной концентрации при 20°, равный $D_1 = 2{,}3 \cdot 10^{-4}$ *мм²/сек* [10]. Полученные таким образом зависимости хорошо подчиняются экспоненциальному закону, что видно из графика фиг. 9 (соответственно прямые *1* и *2*), где они нанесены в системе координат $\ln D_2$ от $C_ж$. При $C_ж \to 0$ коэффициент внутренней диффузии D_2 стремится к коэффициенту внешней диффузии D_1, поэтому на основании соотношений (5) и (6) величину U' в формуле (7) можно записать следующим образом;

$$U' = U_0 \cdot C_ж - \beta_0 C_ж \cdot \sqrt{I}, \qquad (9)$$

где U_0, β_0 — некоторые постоянные.



Фиг. 9

$C_ж$ в %	$C_Г \left[\frac{\text{Вес } Cu\,SO_4}{\text{общий вес раствора}}\right]$
13	$1{,}19 \cdot 10^{-3}$
16,7	$(2{,}24 \div 1{,}99) \cdot 10^{-3}$
25	$(2{,}98 \div 3{,}5) \cdot 10^{-3}$
33,4	$(2{,}98 \div 3{,}5) \cdot 10^{-3}$

Тогда эффект ускорения диффузии под действием ультразвуковых колебаний может быть представлен величиной ΔS, равной

$$\Delta S = S_1 - S = S\left(e^{\frac{\beta_0 - C_ж \cdot \sqrt{I}}{2RT}} - 1\right), \qquad (10)$$

где S_1 — путь, пройденный фронтом диффузии при действии звука, S — аналогично, в отсутствие звука (из соотношения (6)).

В равенстве (10) остается неясным физический смысл величины β_0, представляющей, по-видимому, тот фактор, на который воздействуют звуковые колебания. В качестве последнего можно рассматривать такие эффекты, как увеличение пор геля при действии звука, уменьшение числа столкновений диффундирующих молекул со стенками капилляров геля, уменьшение вязкости низкомолекулярных фракций желатины, заполняющих ее капиллярное пространство и так далее.

Таким образом, можно считать доказанным, что ускорение процесса диффузии происходит за счет деформации образца и связано с его структурными свойствами. С этой точки зрения существенным становится вопрос о способах введения звуковых колебаний в ту среду, в которую необходимо ускорить процесс диффузии. Поэтому важно учитывать зависимость модуля упругости материала от частоты.

Выводы

1. Введение ультразвуковых колебаний непосредственно в образец геля приводит к тому же эффекту ускорения процесса диффузии, что и в случае облучения образца со стороны диффундирующей среды.

2. Действие ультразвука на процесс диффузии электролита в гель желатины связано не с увеличением кинетической энергии молекул диффундирующего вещества, а с уменьшением энергии активации этого процесса.

3. Изменение энергии активации вызывается периодическими деформациями образца геля, в результате проникновения в него звуковой волны, причем действие сжатия и растяжения приводит к одинаковому эффекту.

4. Величина эффекта ускорения диффузии в ультразвуковом поле зависит от переменного звукового давления, концентрации желатины в геле и его структурных свойств.

В заключение автор выражает благодарность Г. Н. Пинус за проведение измерений и обсуждение результатов и признательность Л. Д. Розенбергу за внимание к работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Е. Архангельский. Г. Н. Пинус. Исследование влияния ультразвуковых колебаний на диффузию электролита в гель желатины. Акуст. ж., 1960, 4, 3, 278—283.
2. J. Crank. The mathematics of diffusion. Oxford. At the clarendon press. 1956.
3. G. Tamás, G. Rontó, I. Tarjan. Az ultrahang diffusiónövelo hatásának vizsgálata. Magyar fiz. folyoirat, 1959, 7, 407—414.
4. С. Э. Фриш, А. В. Тиморева. Курс общей физики. М., ГТТИ, 1954.
5. П. П. Кобеко. Аморфные вещества. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1952.
6. В. И. Шеберстов. Исследование температурных зависимостей фотографического проявления. Ж. научно-прикл. фотогр. и кинем., 1960, 5, 3, 173—182.
7. T. Tarnóczy, G. Tamás. Über die diffusionssteigernde Wirkung des Ultraschalls. Elektromedizin, 1960, 5, 4, 222—234.
8. А. Г. Пасынский, А. М. Тонгур. Периодическая деформация коллагена в растворах электролитов и дубителей. Коллоид. ж. 1957, 19, 4, 483—489.
9. Физика полимеров. Сб. ст. под ред. М. В. Волькенштейна, М., ИЛ., 1960.
10. J. D. Ans, E. Lax. Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Berlin, Springer-Varlag, 1943.

Акустический институт АН СССР
Москва

Поступила в редакцию
5 мая 1961 г.