П. ЗАДАЧИ С ГРАНИЧНЫМИ УСЛОВИЯМИ I-ГО РОДА

П.I. Установление стационарного потока

В общем случае граничные условия I-го рода и начальные условия к уравнениям (I.I), (I.2) для плоской мембраны имеют вид

$$c(t) = c_0 , x = 0; \; c(t) = c_\ell , x = \ell ;$$
$$c\big|_{t=0} = f(x), \; 0 \leqslant x \leqslant \ell \quad , \tag{П.I.I}$$

где c_ℓ и c_0 – концентрации в приповерхностных слоях входной и выходной сторон мембраны.

Решение (I.2) при таких начальных и граничных условиях описывается формулой

$$c(x,t) = c_0 + (c_\ell - c_0)\frac{x}{\ell} + \frac{2}{\pi}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{c_\ell \cos n\pi - c_0}{n}\sin\frac{n\pi x}{\ell} \times$$
$$\times \exp\left(-\frac{n^2\pi^2 D t}{\ell}\right) + \frac{2}{\ell}\sum_{n=1}^{\infty}\sin\frac{n\pi x}{\ell}\exp\left(-\frac{n^2\pi^2 D x}{\ell^2}\right)\times$$
$$\times \int_0^\ell f(\xi)\sin\frac{n\pi}{\ell}\xi \, d\xi . \tag{П.I.2}$$

Если в начальный момент времени водород распределен по мембране равномерно с концентрацией $c(0)$ (I.2), то в соответствии с (I.I) поток через мембрану единичной площади

$$J_0(t) = \frac{D(c_\ell - c_0)}{\ell} + \frac{2D}{\ell}\sum_{n=1}^{\infty}\left(c_\ell(-1)^n - c_0\right)\exp\left[-\frac{n^2\pi^2 D t}{\ell^2}\right] +$$
$$+ \frac{4Dc(0)}{\ell}\sum_{m=0}^{\infty}\exp\left[-\frac{(2m+1)^2\pi^2 D t}{\ell^2}\right] . \tag{П.I.3}$$

Количество водорода, прошедшее сквозь мембрану за время t, описывается формулой

$$Q_0(t) = \frac{D(c_\ell - c_0)t}{\ell} + \frac{2\ell}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{c_\ell(-1)^n - c_0}{n^2}\left[1 - \exp\left(-\frac{n^2\pi^2 D t}{\ell^2}\right)\right] +$$
$$+ \frac{4c(0)\ell}{\pi^2}\sum_{m=0}^{\infty}\frac{1}{(2m+1)^2}\left\{1 - \exp\left[-\frac{(2m+1)^2\pi^2 D t}{\ell^2}\right]\right\} . \tag{П.I.4}$$

При $t \to \infty$ график (П.I.4) стремится к прямой линии, экстраполяция которой на $Q_0 = 0$ дает на оси времени отрезок

$$\tau_L = \frac{\ell^2}{D(c_\ell - c_0)}\left(\frac{c_\ell}{6} + \frac{c_0}{3} - \frac{c(0)}{2}\right) . \tag{П.I.5}$$

Величина τ_L называется временем запаздывания в установлении стационарного потока.

Величина стационарного потока определяется следующим выражением:

$$J_{cm} = \frac{D(c_\ell - c_0)}{\ell} . \qquad (П.I.6)$$

Мы рассмотрели постановку и решение задачи о проникновении водорода сквозь плоскую мембрану в общем случае. Теперь рассмотрим задачи применительно к постановке опытов различными вариантами метода проницаемости, о которых говорилось во введении.

Наиболее распространенный способ – динамический вариант (режим "прорыва"). В этом случае эксперимент проводится так, что начальную концентрацию газа в мембране можно положить равной нулю. Далее, считается, что в момент подачи водорода на входной стороне образца мгновенно устанавливается концентрация, равная равновесной растворимости, а концентрация водорода на выходной стороне мембраны в любой момент времени остается равной нулю. В этом случае начальное и граничные условия имеют вид

$$c\Big|_{t=0} = 0,\ 0 \leqslant x \leqslant \ell;\ c(t) = S_H,\ x = \ell;\ c(t) = 0,\ x = 0. \qquad (П.I.7)$$

В соответствии с первым уравнением Фика при выполнении таких граничных условий стационарный поток водорода сквозь мембрану единичной площади

$$J_{cm} = \frac{DS_H}{\ell} = \frac{D\Gamma p_\ell^{\frac{1}{2}}}{\ell} . \qquad (П.I.8)$$

В дальнейшем мы будем называть такой поток квазиравновесным и обозначать его J_R.

Из (П.I.8) вытекают экспериментальные критерии выполнения граничных условий I-го рода: стационарный поток в вакуум должен быть прямо пропорционален $p^{\frac{1}{2}}$ и обратно пропорционален толщине образца ℓ.

В этом случае решение второго уравнения Фика имеет вид

$$c(x,t) = \frac{S_H x}{\ell} + \frac{2S_H}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin\frac{n\pi x}{\ell} \exp\left(-\frac{n^2\pi^2 Dt}{\ell^2}\right). \qquad (П.I.9)$$

В соответствии с первым законом Фика поток водорода сквозь мембрану единичной площади

$$J_0(t) = \frac{DS_H}{\ell}\left[1 + 2\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^n \exp\left(-\frac{n^2\pi^2 Dt}{\ell^2}\right)\right], \qquad (\text{П.I.10})$$

а количество газа, прошедшее сквозь мембрану за время t,

$$Q_0(t) = S_H D\left[\frac{t}{\ell} - \frac{\ell}{6D} - \frac{2\ell}{D\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^n}{n^2}\exp\left(-\frac{n^2\pi^2 D t}{n^2}\right)\right]. \qquad (\text{П.I.11})$$

Из этой формулы следует, что в данном случае

$$\tau_L = \frac{\ell^2}{6D} \qquad (\text{П.I.12})$$

Графики зависимостей $c(x,t)$, $Q_0(t)$ и $J_0(t)$ представлены на рис.I а,б,в(I).

Таким образом, измеряя зависимость $Q_0(t)$, можно определить τ_L и, зная величину ℓ, рассчитать D по (П.I.12). Этот метод измерения коэффициента диффузии называется методом

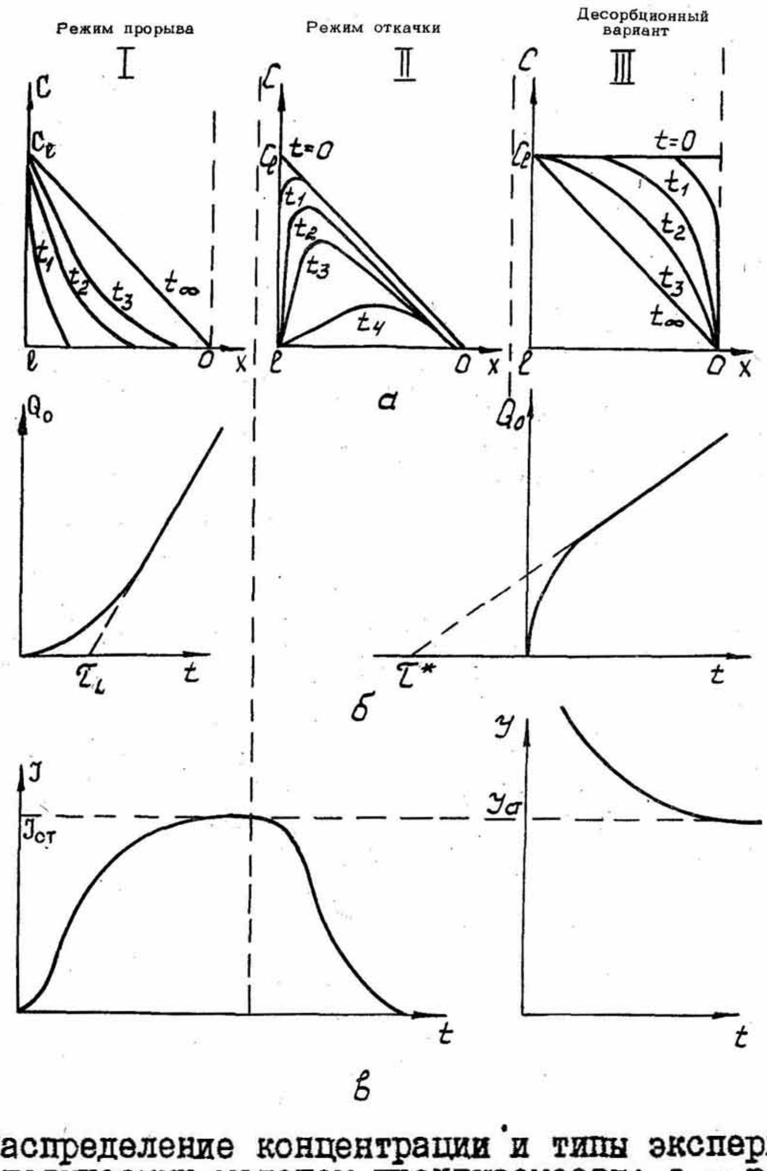

Рис.I. Распределение концентрации и типы экспериментальных кривых, получаемых методом проницаемости: а – распределение концентрации по толщине мембраны; б – количество водорода, прошедшее сквозь мембрану; в – поток водорода сквозь мембрану

Дайнеса и имеет на сегодняшний день наибольшее распространение [8].

Практически в динамическом варианте определяют поток и вычисляют величину τ_L по формуле

$$\tau_L = L - \left[\left(\int_0^L J_0(t)\,dt \right) \Big/ J_{cm} \right] , \qquad (\text{П.I.13})$$

что полностью эквивалентно способу определения τ_L путем экстраполяции линейной асимптотики зависимости $Q_0(t)$. В (П.I.13) J_{cm} – экспериментальная величина стационарного потока, а L – произвольное время, большее времени стабилизации потока.

Способы измерения коэффициента диффузии, связанные с анализом зависимости $J_0(t)$, мы будем впредь называть методом установления потока (МУП).

Анализ формы зависимости $J_0(t)$ позволяет выделить кроме τ_L еще ряд характерных точек и временных интервалов, связанных с коэффициентом диффузии.

При достаточно больших временах в (П.I.10) можно пренебречь всеми членами суммы, кроме первого, и тогда

$$\frac{J_0(t)}{J_{cm}} = 1 - 2\exp\left(- \frac{\pi^2 D t}{\ell^2} \right) \qquad (\text{П.I.14})$$

или после логарифмирования

$$\ln\left(\frac{J_{cm} - J_0(t)}{J_{cm}} \right) = \ln 2 - \frac{\pi^2 D t}{\ell^2} . \qquad (\text{П.I.15})$$

Тангенс угла наклона зависимости $\ln\left[J_{cm} - J_0(t) / J_{cm}\right] = f(t)$ дает постоянную нарастания потока

$$\tau_0 = \frac{\ell^2}{\pi^2 D} , \qquad (\text{П.I.16})$$

из которой вычисляются D.

Если установление стационарного потока происходит медленно, то коэффициент диффузии можно определить из анализа начального участка кривой нарастания потока. В этом случае (П.I.10) следует представить в виде

$$J_0(t) = J_{cm} \frac{2\ell}{\sqrt{\pi D t}} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[- \frac{\ell^2}{4Dt}(2n+1)^2 \right] . \qquad (\text{П.I.17})$$

Переход от (П.I.10) к (П.I.17) осуществляется с помощью известного соотношения [9]

$$\vartheta_4(0,q) = \vartheta_2(0,q') \cdot \sqrt{\frac{\pi}{\ln 1/q}} \quad , \qquad (\text{П.I.18})$$

где $\vartheta_4(0,q) = 1 + 2\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^n \exp\left(-\frac{n^2\pi^2 Dt}{\ell^2}\right)$ - четвертая тета-функция Якоби; $q = \exp\left(-\frac{\pi^2 Dt}{\ell^2}\right)$ – основной параметр Якоби; $\vartheta_2(0,q') = 2\sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-\frac{\ell^2}{4Dt}(2n+1)^2\right]$ – вторая тета-функция Якоби; $q' = \exp\left(-\frac{\ell^2}{Dt}\right)$ – дополнительный параметр Якоби.

Формулы (П.I.10) и (П.I.17) отличаются тем, что ряд в (П.I.10) быстро сходится при больших временах, а в (П.I.17) - при малых. Поэтому для малых времен диффузии в (П.I.17) можно пренебречь всеми членами ряда, кроме первого, и построить график зависимости $\ln t^{1/2} J_0(t)$ от $1/t$. Тангенс угла наклона этой зависимости дает величину

$$\tau_н = \frac{\ell^2}{4D} \quad , \qquad (\text{П.I.19})$$

из которой определяется D.

Кроме упоминавшихся времен τ_L, τ_0 и $\tau_н$ можно выделить еще ряд характеристических времен на кривой установления потока (рис.2).

Время прорыва или, как его еще называют, время запаздывания для нестационарного состояния - $\tau_б$, которое определяется по точке пересечения касательной к кривой $J_0(t)$, проведенной через точку перегиба, с осью времен.

Время перегиба τ_i – время, при котором вторая производная $\partial^2 J_0/\partial t^2$ меняет знак.

Время полуволны $\tau_{1/2}$ – момент времени, при котором поток достигает половины стационарного значения.

Любым из характеристических времен можно воспользоваться для определения коэффициента диффузии [10]

$$D = \frac{\ell^2}{6\tau_L} = \frac{\ell^2}{\pi^2\tau_0} = \frac{\ell^2}{4\tau_н} =$$

$$= \frac{\ell^2}{2\pi^2\tau_в} = \frac{\ell^2 \ln 16}{3\pi^2\tau_i} = \frac{\ell^2}{\pi 2 \tau_{1/2}} \quad . \qquad (II.I.20)$$

Факт совпадения значений D, рассчитанных по различным особым точкам, может быть использован в качестве критерия однородности диффузионной среды и возможности описания экспериментальных условий граничными условиями I-го рода.

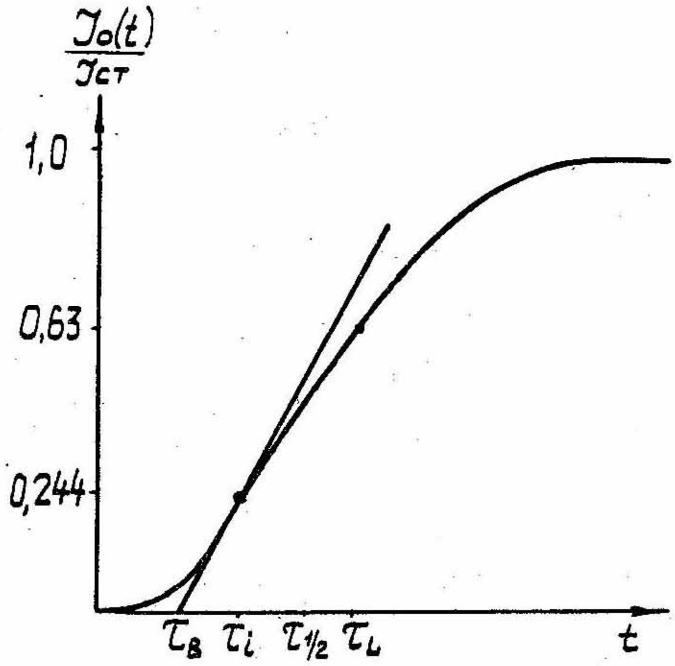

Рис.2. Характерные точки на кривой установления потока

Несколько менее распространенный, но встречающийся в практике способ измерения параметров водородопроницаемости, - динамический вариант (режим откачки). Используя этот способ после достижения стационарного состояния, в некоторый момент времени со входной стороны образца максимально быстро откачивают водород и исследуют кинетику уменьшения потока на выходе из мембраны. Начальные и граничные условия при решении (I.2) применительно к данному способу будут выглядеть следующим образом (рис.Iа II):

$$\left.\begin{aligned} & c\Big|_{t=0} = S_H \frac{x}{\ell}, \quad 0 \leqslant x \leqslant \ell ; \\ & c(t) = 0, \quad x = 0 ; \\ & c(t) = 0, \quad x = \ell . \end{aligned}\right\} \qquad (II.I.2I)$$

Кинетика уменьшения потока (рис.Iв II)описывается в данном случае уравнением

$$J_0(t) = 2J_{cm}\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^{n+1}\exp\left(-\frac{n^2\pi^2 D t}{\ell^2}\right). \quad \text{(II.I.22)}$$

При достаточно больших временах можно пренебречь всеми членами ряда, кроме первого, и построить зависимость

$$\ln\frac{J_0(t)}{J_{cm}} = \frac{\pi^2 D t}{\ell^2} \quad \text{(II.I.23)}$$

из наклона которой определится постоянная спада потока

$$\tau_{cn} = \frac{\ell^2}{\pi^2 D} \quad \text{(II.I.24)}$$

Заметим, что при диффузии в однородной мембране $\tau_{cn}=\tau_0$. Обычно совпадение этих величин используют в качестве критерия отсутствия в мембране ловушек водорода.

В принципе опыты по водородопроницаемости можно ставить в десорбционном варианте. В этом случае образец равномерно насыщается водородом с двух сторон, а затем водород с выходной стороны максимально быстро откачивается и проводится обычный опыт по проницаемости.
В этом случае краевые условия (рис.Iа III) имеют вид

$$\left.\begin{aligned} c\big|_{t=0} &= S_H, \quad 0 \leqslant x \leqslant \ell; \\ c(t) &= S_H, \quad x = \ell; \\ c(t) &= 0, \quad x = 0. \end{aligned}\right\} \quad \text{(II.I.25)}$$

Поток водорода сквозь мембрану (рис.Iв III) описывается при этом выражением

$$J_0(t) = J_{cm}\left[1 + 2\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^n\exp\left(-\frac{n^2\pi^2 D t}{\ell^2}\right) + \right.$$

$$\left. + 4\sum_{m=0}^{\infty}\exp\left(-\frac{(2m+1)^2\pi^2 D t}{\ell^2}\right)\right]. \quad \text{(II.I.26)}$$

Количество газа, прошедшее сквозь мембрану (рис.I б Ш),

$$Q_0(t) = J_{cm}\left[t + \frac{\ell^2}{3D} - \frac{2\ell^2}{D\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^n}{n^2}\exp\left(-\frac{n^2\pi^2 Dt}{\ell^2}\right)\right] -$$

$$-\frac{4\ell^2}{D\pi^2}\sum_{m=0}^{\infty}\exp\left[-\frac{(2m+1)^2\pi^2 Dt}{(2m+1)^2}\right] . \qquad (\text{II.I.27})$$

Продолжение прямолинейного участка зависимости $Q_0(t)$ отсекает на оси времени отрезок

$$\tau^* = -\frac{\ell^2}{3D} . \qquad (\text{II.I.28})$$

Следует, правда, заметить, что практически выполнить современный эксперимент таким методом весьма сложно, так как невозможно достаточно быстро уменьшить фоновое парциальное давление водорода до уровня, когда изменением скорости газовыделения стенок можно пренебречь.