

Z Zakładu Fizyki Doświadczalnej Wydziału Mat.-Fiz.-Chem. U. M. C. S. w Lublinie
Kierownik: prof. dr Stanisław Złemecki

Stanisław SZPIKOWSKI

**Kilka uwag dotyczących doświadczalnego wyznaczania
stałej dyfuzji termicznej dla izotopów**

**Несколько замечений относящихся
к экспериментальному определению
коэффициента термической диффузии**

**Some Remarks Concerning the Experimental
Determination of the Thermal Diffusion Constant
for Isotopes**

O z n a c z e n i a:

T_0 temperatura zimnego zbiornika

T_1 temperatura gorącego zbiornika

T_c temperatura połączenia

c_1 koncentracja lżejszego izotopu w normalnym gazie

c_2 koncentracja cięższego izotopu w normalnym gazie

$c_1 + c_2 = 1$

c_1^0, c_2^0 koncentracja lżejszego i cięższego izotopu w zbiorniku zimnym

c_1^1, c_2^1 koncentracja lżejszego i cięższego izotopu w zbiorniku gorącym

D współczynnik dyfuzji zwykłej (samodyfuzji)

D_T współczynnik dyfuzji termicznej

α stała dyfuzji termicznej w przedziale temperatur (T_0, T_1)

α_c stała dyfuzji termicznej w przedziale temperatur (T_0, T_c)

V objętość jednego ze zbiorników.

V_c objętość przewodu łączącego zbiorniki

n ilość kolejnych przebiegów osiągnięcia równowagi

L długość przewodu łączącego oba zbiorniki.

Dokładne wyznaczenie stałej dyfuzji termicznej α (w przypadku izotopów) jest pożądane z dwu względów: po pierwsze dokładna znajomość α potrzebna jest przy projektowaniu aparatury do oddzielania izotopów metodą dyfuzji termicznej (np. 1, 2, 3) i po drugie zależność α od temperatury jest sprawdzianem poprawności takiego, czy innego modelu działania sił międzycząsteczkowych (4, 5). Albowiem dyfuzja termiczna jest jednym z nielicznych zjawisk, które w wyłączny prawie sposób zależą od sił międzycząsteczkowych. Zależność α od temperatury była wyznaczana doświadczalnie dla różnych izotopów gazowych przez niewielu stosunkowo autorów (np. 3, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12), natomiast porównania danych doświadczalnych z przewidywaniami teoretycznymi na podstawie różnych modeli sił międzycząsteczkowych dokonał J o n e s (4, 5 *). Nie otrzymał on jednak dokładnego potwierdzenia żadnego z rozważanych modeli.

Kilka uwag zamieszczonych w niniejszym artykule dotyczyć będzie teoretycznych zależności, na podstawie których wyznacza się z doświadczenia zależność α od temperatury.

Pierwszy Nier (6, 7) wyznaczył stałą α dla izotopów węgla (w metanie) i izotopów neonu. Aparatura użyta do tego celu była bardzo prosta: dwa zbiorniki kuliste każdy o pojemności od 100 cm³ do kilku tysięcy cm³ połączone są przewodem o średnicy kilku do kilkunastu mm. Oba zbiorniki utrzymuje się w stałych temperaturach: jeden w wyższej, drugi w niższej. Wskutek istnienia gradientu temperatury będzie zachodziło oddzielanie izotopów gazowych. Przeciwdziałać temu będzie zwykła dyfuzja tak, że po pewnym czasie ustali się stan równowagi.

Nier (jak i inni) wyliczał stałą α ze wzoru

$$\alpha = \frac{c_2^0 - c_2}{c_1 c_2} \cdot \frac{\frac{T_1}{T_0} + 1}{\log \frac{T_1}{T_0}} \quad (1)$$

Wywód równania (1) jest prosty. W przypadku równowagi przepływ składnika (np. cięższego) wskutek dyfuzji termicznej jest równoważony przez przepływ tego składnika w przeciwnym kierunku wskutek zwykłej dyfuzji. Można to ująć równaniem

*) oraz Hirschfelder, Bird i Spotz (J. Chem. Phys. 18, str. 1395, 1950 r.).

$$D \operatorname{grad} c_2 = - \frac{D_T}{T} \operatorname{grad} T \quad (2)$$

Równanie (2) dla przepływu jednokierunkowego (np. wzdłuż osi x) przyjmuje postać

$$D \frac{dc_2}{dx} = - \frac{D_T}{T} \frac{dT}{dx} \quad (3)$$

Całkujemy obie strony w granicach od T_0 (c_2^0) do T_1 (c_2^1)

$$D (c_2^1 - c_2^0) = - D_T \log \frac{T_1}{T_0}$$

lub

$$c_2^0 - c_2^1 = \frac{D_T}{D} \log \frac{T_1}{T_0}$$

W przypadku izotopów wartość

$$\frac{D_T}{D} = k_T = \alpha c_1 c_2$$

gdzie α jest właśnie stałą dyfuzji termicznej.

Zatem

$$c_2^0 - c_2^1 = \alpha c_1 c_2 \log \frac{T_1}{T_0} \quad (4)$$

Zasadniczo z równania (4) można by wyznaczać α z tym jednak, że należałoby analizować gaz po dyfuzji w obu zbiornikach zimnym (c_2^0) i gorącym (c_2^1), co jednak w przypadku kilkakrotnego powtarzania procesu jest niemożliwe. Należy zatem ze wzoru (4) wyrugować c_2^1 (jeżeli gaz będzie analizowany w zbiorniku zimnym).

Jeżeli przez m_0 i m_1 oznaczymy masy gazu odpowiednio w zbiorniku zimnym i gorącym, to

$$m_0 T_0 = m_1 T_1 \dots \dots \dots (5)$$

Dalej wyrazimy, że ilość składnika cięższego jest w procesie dyfuzji stała

$$m_0 c_2^0 + m_1 c_2^1 = (m_0 + m_1) c_2 \quad (6)$$

lub

$$\frac{m_0}{m_1} c_2^0 + c_2^1 = \left(\frac{m_0}{m_1} + 1 \right) c_2$$

ale

$$\frac{m_0}{m_1} = \frac{T_1}{T_0}$$

więc

$$c_2^1 = \left(\frac{T_1}{T_0} + 1 \right) c_2 - \frac{T_1}{T_0} c_2^0 \quad (7)$$

Podstawmy teraz (7) w (4)

$$c_2^0 - \left(\frac{T_1}{T_0} + 1 \right) c_2 + \frac{T_1}{T_0} c_2^0 = \alpha c_1 c_2 \log \frac{T_1}{T_0}$$

stąd

$$\alpha = \frac{c_2^0 - c_2}{c_1 c_2} \cdot \frac{\frac{T_1}{T_0} + 1}{\log \frac{T_1}{T_0}}$$

a to jest właśnie równanie (1).

Równanie (1) może przybierać cztery różne formy w zależności od tego, jakiego składnika przepływ rozważamy i w jakim zbiorniku analizujemy gaz po dyfuzji. Równanie (1) dotyczy oczywiście składnika cięższego, którego zawartość analizowana jest po dyfuzji w zbiorniku zimnym. Ponieważ jednak rozumowania odnoszące się do pozostałych trzech przypadków są zupełnie analogiczne, przeto w dalszych rozważaniach będzie uwzględniany tylko jeden z przypadków.

Jeżeli po osiągnięciu równowagi usunie się gaz z gorącego zbiornika i pozwoli się procesowi dyfuzji przebiegać od nowa i dalej proces ten powtarzać się będzie n razy, wówczas jak podaje Nier (6) stała α wyrazi się wzorem

$$\alpha = \frac{{}^n c_2^0 - c_2}{c_1 c_2} \cdot \frac{\frac{T_1}{T_0} + 1}{n \log \frac{T_1}{T_0}} \quad (8)$$

gdzie ${}^n c_2^0$ jest koncentracją cięższego izotopu w zimnym zbiorniku po n -tym razie osiągnięcia równowagi.

Wykażemy, że zależność (8) jest pierwszym przybliżeniem dokładniejszego wzoru.

a) Załóżmy, że stan równowagi osiągany był dwukrotnie; oznaczając przez ${}^2c_2^0$ koncentrację cięższego składnika w zbiorniku zimnym po osiągnięciu równowagi po raz drugi, oraz przez

$$a = \frac{\frac{T_1}{T_0} + 1}{\log \frac{T_1}{T_0}} \quad (9)$$

mamy

$$\alpha = \frac{{}^2c_2^0 - c_2^0}{c_1^0 c_2^0} \cdot a \quad (10)$$

Należy teraz wyrugować z równań (1) i (10) c_2^0 .

Z (1) mamy

$$c_2^0 = c_2 + \frac{\alpha c_1 c_2}{a}$$

Po wstawieniu do (10) otrzymamy

$$\alpha = \frac{({}^2c_2^0 - c_2) a}{\left(1 - c_2 - \frac{\alpha c_1 c_2}{a}\right) \left(c_2 + \frac{\alpha c_1 c_2}{a}\right)} = \frac{\alpha c_1 c_2}{\left(1 - c_2 - \frac{\alpha c_1 c_2}{a}\right) \left(c_2 + \frac{\alpha c_1 c_2}{a}\right)}$$

bo $c_1^0 = 1 - c_2^0$

Po przekształceniu będzie

$$\alpha \left[2 + \frac{\alpha}{a} (c_1 - c_2) - \frac{\alpha^2 c_1 c_2}{a^2} \right] = \frac{{}^2c_2^0 - c_2}{c_1 c_2} \cdot a \quad (11)$$

b) Weźmy teraz stan równowagi osiągany trzykrotnie. Oznaczmy

$$b_1 = 2 + \frac{\alpha}{a} (c_1 - c_2) - \frac{\alpha^2 c_1 c_2}{a^2}$$

Wówczas

$$\alpha b_1 = \frac{{}^2c_2^0 - c_2}{c_1 c_2} a \quad (12)$$

oraz

$$\alpha = \frac{{}^3c_2^0 - {}^2c_2^0}{{}^2c_1^0 \cdot {}^2c_2^0} \cdot a$$

gdzie ${}^3c_1^0$ oznacza koncentrację cięższego składnika w zbiorniku zimnym po osiągnięciu po raz trzeci równowagi.

Po wyrugowaniu z równań (12) ${}^2c_2^0$ otrzymamy

$$\alpha \left[1 + b_1 + \frac{\alpha b_1}{a} (c_1 - c_2) - \frac{\alpha^2 b_1^2 c_1 c_2}{a^2} \right] = \frac{{}^3c_2^0 - c_2}{c_1 c_2} a \quad (13)$$

i wreszcie po wstawieniu wartości na b_1 i pominięciu wyrazu stopnia trzeciego względem α będzie

$$\alpha \left[3 + (1+2) \frac{\alpha}{a} (c_1 - c_2) + \dots \right] = \frac{{}^3c_2^0 - c_2}{c_1 c_2} a \quad (14)$$

c) Za czwartym razem osiągnięcia równowagi, oznaczając przez

$$b_2 = 3 + 3 \frac{\alpha}{a} (c_1 - c_2) + \dots$$

i przeprowadzając podobne przekształcenia, otrzymamy analogicznie do (13)

$$\alpha \left[1 + b_2 + \frac{\alpha b_2}{a} (c_1 - c_2) - \frac{\alpha^2 b_2^2 c_1 c_2}{a^2} \right] = \frac{{}^4c_2^0 - c_2}{c_1 c_2} a \quad \text{stąd}$$

$$\alpha \left[4 + (1+2+3) \frac{\alpha}{a} (c_1 - c_2) + \dots \right] = \frac{{}^4c_2^0 - c_2}{c_1 c_2} a$$

d) Zatem po n -tym osiągnięciu równowagi otrzymamy (15)

$$\alpha \left[n + [1+2+3+\dots+(n-1)] \frac{\alpha}{a} (c_1 - c_2) + \dots \right] = \frac{{}^n c_2^0 - c_2}{c_1 c_2} a$$

Pomijając zatem wyrazy stopnia większego niż drugi względem α po przekształceniu równania (15) będziemy mieli

$$n(n-1)(c_1 - c_2) \alpha^2 + 2an\alpha - 2 \frac{{}^n c_2^0 - c_2}{c_1 c_2} a^2 = 0$$

Pierwiastek z delty tego równania po rozwinięciu na szereg potęgowy

względem $\frac{{}^n c_2^0 - c_2}{c_1 c_2}$ przyjmie postać

$$\sqrt{\Delta} = 2an \left[1 + \frac{(n-1)(c_1 - c_2)}{n} \cdot \frac{{}^n c_2^0 - c_2}{c_1 c_2} + \frac{1}{2} \cdot \frac{(n-1)^2 (c_1 - c_2)^2}{n^2} \cdot \left(\frac{{}^n c_2^0 - c_2}{c_1 c_2} \right)^2 + \dots \right]$$

Zatem α wyrazi się też jako szereg potęgowy $\frac{{}^n c_2^0 - c_2}{c_1 c_2}$. Wystarczy

wziąć pierwsze dwa wyrazy tego szeregu bez popełnienia praktycznie znacznego błędu. Zatem

$$\alpha = \frac{a}{n} \cdot \frac{{}^n c_2^0 - c_2}{c_1 c_2} + \frac{a(n-1)(c_1 - c_2)}{2n^2} \cdot \left(\frac{{}^n c_2^0 - c_2}{c_1 c_2} \right)^2$$

Wstawiając za „a” wartość określoną przez (9) ostatecznie otrzymamy

$$\alpha = \frac{\frac{T_1}{T_0} + 1}{n \log \frac{T_1}{T_0}} \cdot \frac{{}^n c_2^0 - c_2}{c_1 c_2} + \frac{\frac{T_1}{T_0} + 1}{\log \frac{T_1}{T_0}} \cdot \frac{(n-1)(c_1 - c_2)}{2n^2} \cdot \left(\frac{{}^n c_2^0 - c_2}{c_1 c_2} \right)^2 \quad (16)$$

Widać, że dla $n = 1$ wyrażenie (16) przyjmuje postać (1). Natomiast wzór (8), z którego korzystał Nier i inni (7, 8, 9, 10, 11, 12, 13) przy wyznaczaniu stałej dyfuzji termicznej jest jak widać tylko pierwszym przybliżeniem dokładniejszego wzoru (16).

Błąd względny jaki popełnia się przy pominięciu drugiego wyrazu rozwinięcia potęgowego α na podstawie (8) i (16) wyraża się jako

$$\frac{\Delta\alpha}{\alpha} = \frac{(n-1)(c_1 - c_2)}{2n} \cdot \frac{{}^n c_2^0 - c_2}{c_1 c_2} \quad (12)$$

Jak wynika z danych doświadczalnych otrzymanych przez Niera (6) i Stiera (7) przy wyznaczaniu α dla argonu i neonu, błędy jakimi są obarczone ostateczne wyliczenia α wskutek pominięcia drugiego członu dokładniejszego wzoru (16) wahają się w granicach od 0,5% do 3%. W stosunku do maksymalnego błędu jakim może być obarczone α , a za jaki autorzy uważają błąd 5%-owy, powyższa poprawka jest nie bez znaczenia.

Drugim źródłem błędu przy wyznaczaniu α może być objętość i temperatura przewodu łączącego dwie kolby. Poprawka w związku z tym idzie w dwóch kierunkach: I. Koncentracja uważanego izotopu w zbiorniku, w którym dokonuje się analizy masowej jest zakłócona przez gaz zawarty w przewodzie znajdującym się zazwyczaj w innej temperaturze. II. Uwzględnienie objętości i temperatury połączenia

przy wyprowadzaniu wzoru na α prowadzi do zmiany kształtu wzoru (1) i (16). Zajmiemy się kolejno powyższymi dwoma punktami.

I. Jeżeli temperatura połączenia jest inna, niż temperatura zbiornika, w którym będziemy analizowali gaz, wówczas koncentracja otrzymana z pomiaru w spektrometrze masowym będzie pewną średnią koncentracji gazu w kolbie i w przewodzie. Ponieważ proces oddzielania jest powtarzany kilkakrotnie, przeto odczyt na spektrometrze koncentracji gazu może się różnić od koncentracji niezakłóconej obecnością przewodu nawet do 10%.

Tak np. Nier (6) otrzymał trzy wartości na α dla neonu w trzech różnych zakresach temperatur, co jest uwidocznione w tabelicy I.

T_0	T_1	$\frac{c_2 - c_2^1}{c_2}$	α	n
10°C	344°C	6,6%	0,0302	5
-183°C	21°C	6,1%	0,0188	4
-183°C	-78°C	3,9%	0,0165	5

T a b l i c a I

Wartości α dla neonu otrzymane przez Niera dla trzech zakresów temperatur. c_2 oznacza koncentrację Ne²² w normalnym neonie, c_2^1 — koncentrację Ne²² w gorącym zbiorniku, zaś n — ilość razy osiągnięcia równowagi.

Otóż jeżeli bezpośrednio podstawić wartości $\frac{c_2 - c_2^1}{c_2}$ tablicowe do wzoru na α (8), to otrzymane wyniki w kolejnych przedziałach temperatur są: 0,0275; 0,0187; 0,0164. Widać, że w rażący sposób wynik ten jest różny tylko w pierwszym przypadku. Wytlumaczenie jest proste. Oto widocznie przewód łączący oba zbiorniki był w temperaturze znacznie niższej od temperatury gorącego zbiornika (344 C), zatem koncentracja w przewodzie Ne²² jest odpowiednio większa od koncentracji Ne²² w zbiorniku gorącym (c_2^1). Wskutek tego po zamknięciu kranu łączącego oba zbiorniki koncentracje w przewodzie i w zbiorniku gorącym wyrównują się tak, że przy analizie gazu otrzymamy koncentrację c_2^1 większą, niżby należało oczekiwać, co powoduje zmniejszenie ułamka $\frac{c_2 - c_2^1}{c_2}$. Poprawka musi iść więc w kierunku zwiększenia ułamka $\frac{c_2 - c_2^1}{c_2}$, co zwiększy także wartość α .

Odpowiednie rozumowania prowadzą w tym przypadku do następującego ilościowego określenia poprawki. Jeżeli przez h oznaczymy przyrost względny koncentracji $\frac{c_2 - c_2^1}{c_2}$ odczytany przy pomocy spektrometru masowego, to po uwzględnieniu poprawki wartość $\frac{c_2 - c_2^1}{c_2}$ przyjme postać *)

$$1 - g(1 - h) \quad (18)$$

$$\text{gdzie } g = \left(\frac{1 + \frac{T_1}{T_c} \cdot \frac{V_c'}{V}}{1 + \frac{T_1}{T_c} \cdot \frac{V_c'}{V} \cdot k} \right)^n \quad (19)$$

w czym V_c' oznacza objętość przewodu od kranu do zbiornika (w tym przypadku gorącego), zaś

$$k = 1 + \frac{(\log T_1)^2 - (\log T_c)^2}{(\log T_1)^2 - (\log T_0)^2} \cdot \frac{\frac{h}{n} \left(1 + \frac{T_0}{T_1}\right)}{1 - \frac{h}{n}} \quad (20)$$

W przypadku, gdy temperatura połączenia jest równa temperaturze zbiornika w którym dokonana jest analiza gazu (w naszym przypadku

*) Jeżeli analiza jest dokonana w zimnym zbiorniku (c_2^0), wówczas oznaczając przez $h = \frac{c_2^0 - c_2}{c_2}$ odpowiednio otrzymujemy po uwzględnieniu poprawki

$$g(1 + h) - 1$$

$$\text{gdzie } g = \left(\frac{1 + \frac{T_0}{T_c} \cdot \frac{V_c'}{V}}{1 + \frac{T_0}{T_c} \cdot \frac{V_c'}{V} \cdot k} \right)^n$$

$$\text{zaś } k = 1 - \frac{(\log T_c)^2 - (\log T_0)^2}{(\log T_1)^2 - (\log T_0)^2} \cdot \frac{\frac{h}{n} \left(1 + \frac{T_0}{T_1}\right)}{1 + \frac{h}{n} \cdot \frac{T_0}{T_1}}$$

$T_c = T_1$) wówczas $k = 1$, oraz $g = 1$ i z (18) wynika, że wartość $\frac{c_2 - c_2^1}{c_2}$ jest równa po prostu wartości odczytanej na spektrometrze masowym. Jest to zrozumiałe, gdyż przy $T_c = T_1$ koncentracja w zbiorniku uważanego izotopu jest równa koncentracji w przewodzie, a więc odpada potrzeba brania poprawki.

Jeżeli temperatura połączenia T_c jest równa temperaturze drugiego zbiornika (w naszym przypadku $T_c = T_0$), wówczas poprawka będzie maksymalna. Wzór (20) przy tym założeniu uprości się

$$k = 1 + \frac{\frac{h}{n} \left(1 + \frac{T_0}{T_1} \right)}{1 - \frac{h}{n}}$$

lub

$$k = \frac{1 + \frac{h}{n} \cdot \frac{T_0}{T_1}}{1 - \frac{h}{n}} \quad (21)$$

Aczkolwiek Nier (6) nie podaje w jaki sposób uwzględnić powyższą poprawkę, to jednak z wartości α jakie podaje wynika, że poprawki jego szły w tym kierunku, jak to zostało powyżej przedstawione. To natomiast, że wartość α w przedziałach temperatur (-183°C , $+21^\circ\text{C}$) i (-183°C , -78°C) nie odbiegają prawie wcale od wartości wyliczonej bez uwzględnienia poprawek tłumaczy się tym, że widocznie w obu tych przypadkach temperatura połączenia była równa temperaturze zbiornika cieplejszego, a więc tego, w którym była dokonywana analiza gazu.

We właściwym też kierunku idą poprawki, jeśli chodzi o wartości α dla neonu wyliczone przez Stiera. Natomiast niezrozumiałe dla piszącego jest wyliczenie α przez Stiera (7) dla argonu. Stier badał zmniejszenie koncentracji A^{36} (w stosunku do A^{40}) w zbiorniku zimnym. Zatem jeżeli temperatura połączenia byłaby równa temperaturze zbiornika zimnego, wówczas poprawki na α brać nie należałyby. Jeżeli jednak temperatura połączenia była wyższa od temperatury zbiornika zimnego, wówczas koncentracja A^{36} w połączeniu byłaby większa, niż w zbiorniku zimnym i po wymieszaniu powstałoby zmniejszenie obniżenia koncentracji Δc_1^0 , a więc i zmniejszenie ułamka

$\frac{c_1 - c_1^0}{c_1}$ co prowadziło do mniejszych wartości α . Zatem poprawka słaby w kierunku zwiększenia wartości α wyliczonych z założenia, że $T_c = T_0$. Tablica II podaje wartości α wyliczone przez Stiera, oraz wartości otrzymane przy założeniu, że $T_c = T_0$.

T (w skali Kel.)	α przy $T_c = T_0$	α podane przez Stiera
90°–195°	0,00322	0,00315
90°–296°	0,00716	0,00709

Tablica II

Wartości stałej dyfuzji termicznej α dla argonu otrzymane przez Stiera oraz wartości α otrzymane z danych Stiera przy założeniu $T_c = T_0$.

Jeżeli $T_c > T_0$, wówczas wartości α otrzymane z założenia, że $T_c = T_0$ należałoby zwiększyć, podczas gdy Stier podaje wartości na α nawet mniejsze. Trudno oczywiście przypuścić, że temperatura połączenia była mniejsza od temperatury zimnego zbiornika.

II. Zajmiemy się następnie zmianą, jaką pociąga za sobą uwzględnienie objętości i temperatury połączenia w wyprowadzeniu wzoru (1). Łatwo widzieć, że poprawki wprowadzone do wzoru będą wynikały stąd, że równość (6) ulegnie modyfikacji.

Przeprowadzimy na początku wyprowadzenie wzoru na α zakładając, że koncentracja ciężkiego składnika w przewodzie c_2^0 po ustaleniu równowagi będzie średnią arytmetyczną koncentracji tego składnika w obu zbiornikach, to znaczy

$$c_2^c = \frac{c_2^0 + c_2^1}{2} \quad (22)$$

Skorzystamy z równania (5)

$$m_0 T_0 = m_1 T_1$$

oraz dodatkowo wypiszemy zależność wynikłą z porównania mas w gorącym zbiorniku i połączeniu

$$m_1 T_1 = m_c T_c \frac{V}{V_c}$$

Z powyższych dwu równań możemy napisać

$$\frac{m_0}{m_1} = \frac{T_1}{T_0}, \quad \frac{m_c}{m_1} = \frac{T_1}{T_c} \cdot \frac{V}{V_c} \quad (23)$$

Dalej, aby masa cięższego składnika była zachowana przed i po dyfuzji, musi zachodzić (z uwzględnieniem połączenia)

$$m_0 c_2^0 + m_1 c_2^1 + m_c c_2^c = (m_0 + m_1 + m_c) c_2$$

lub
$$\frac{m_0}{m_1} c_2^0 + c_2^1 + \frac{m_c}{m_1} c_2^c = \left(\frac{m_0}{m_1} + 1 + \frac{m_c}{m_1} \right) c_2$$

Stosując podstawienia (23) otrzymamy

$$\frac{T_1}{T_0} c_2^0 + c_2^1 + \frac{T_1 V_c}{T_c V} c_2^c = \left(\frac{T_1}{T_0} + 1 + \frac{T_1 V_c}{T_c V} \right) c_2 \quad (24)$$

Uwzględnimy jeszcze założenie (22)

$$\frac{T_1}{T_0} c_2^0 + c_2^1 + \frac{T_1 V_c}{T_c V} \frac{c_2^1 + c_2^0}{2} = \left(\frac{T_1}{T_0} + 1 + \frac{T_1 V_c}{T_c V} \right) c_2 \quad (25)$$

Stąd, oraz z równania (4) otrzymamy ostatecznie

$$\alpha = \frac{c_2^0 - c_2}{c_1 c_2} \cdot \frac{1 + \frac{T_1}{T_0} + \beta}{\left(1 + \frac{\beta}{2} \right) \log \frac{T_1}{T_0}} \quad (26)$$

gdzie
$$\beta = \frac{T_1 V_c}{T_c V}$$

Zależność (26) była podana przez Manna (10), jednak bez uwagi, przy jakim warunku ona zachodzi.

Ze wzoru (3) nietrudno zauważyć, że koncentracja c_2 jest proporcjonalna do iloczynu α przez $\log T$, zaś α zależy z kolei jak wykazały pomiary Stiera (7) w sposób liniowy od $\log T$. Zatem koncentracja c_2 będzie w pierwszym przybliżeniu proporcjonalna do $(\log T)^2$. Wobec tego, równanie (26) będzie spełnione tylko wówczas,

gdy
$$(\log T_c)^2 \frac{(\log T_0)^2 + (\log T_1)^2}{2}$$

Dla przykładu podam, że przy $T_0 = 300^\circ \text{K}$, $T_1 = 500^\circ \text{K}$, T_c winno wynosić 390°K , by równość (22) była spełniona.

W dalszym ciągu rozważymy dwa ogólniejsze przypadki:

1) Temperatura połączenia T_c przyjmuje dowolną stałą wartość,

- 2) Istnieje liniowy spadek temperatury w przewodzie łączącym oba zbiorniki.
 1) Zcałkujemy równanie (3) raz w granicach temperatur (T_0, T_c) , a raz w granicach (T_0, T_1) . Otrzymamy

$$c_2^0 - c_2^c = \alpha_c c_1 c_2 \log \frac{T_c}{T_0} \quad (27)$$

$$c_2^0 - c_2^1 = \alpha c_1 c_2 \log \frac{T_1}{T_0}$$

Z równań (27) i (24) wyeliminujemy teraz c_2^c i c_2^1 . Po prostych przekształceniach otrzymamy

$$\alpha = \frac{c_2^0 - c_2}{c_1 c_2} \cdot \frac{1 + \frac{T_1}{T_0} + \beta}{\log \frac{T_1}{T_0} + \frac{\alpha_c}{\alpha} \beta \log \frac{T_c}{T_0}} \quad (28)$$

gdzie
$$\beta = \frac{T_1 V_c}{T_c V}$$

- a) Załóżmy $T_c = T_0$

Wówczas $\log \frac{T_c}{T_0} = 0$ i równość (28) przyjmie postać

$$\alpha = \frac{c_2^0 - c_2}{c_1 c_2} \cdot \frac{1 + \frac{T_1}{T_0} + \beta}{\log \frac{T_1}{T_0}} \quad (28a)$$

gdzie
$$\beta = \frac{T V_c}{T_0 V}$$

- b) Jeżeli $T_c = T_1$, wówczas $\alpha_c = \alpha$ więc $\frac{\alpha_c}{\alpha} = 1$ i zatem

$$\alpha = \frac{c_2^0 - c_2}{c_1 c_2} \cdot \frac{1 + \frac{T_1}{T_0} + \beta}{\log \frac{T_1}{T_0} (1 + \beta)} \quad (28b)$$

gdzie
$$\beta = \frac{V_c}{V}$$

c) Jeżeli wreszcie T_c przyjmuje dowolną temperaturę, wówczas przyjmując, że α jest proporcjonalne do logarytmu temperatury bezwzględnej, to znaczy

$$\alpha \propto \log \bar{T}$$

gdzie $\bar{T} = \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{T_2}{T_1}$ jest średnią w zakresie temperatur (T_1, T_2)

według Browna (13), to $\frac{\alpha_c}{\alpha}$ możemy przyjąć za równe $\frac{\log \bar{T}_c}{\log \bar{T}}$ w czym

$$\bar{T}_c = \frac{T_0 T_c}{T_c - T_0} \log \frac{T_c}{T_0}, \quad \bar{T} = \frac{T_0 T_1}{T_1 - T_0} \log \frac{T_1}{T_0}$$

Wzór (28) przyjmie więc w ogólnym wypadku postać

$$\alpha = \frac{c_2^0 - c_2}{c_1 c_2} \cdot \frac{1 + \frac{T_1}{T_0} + \beta}{\log \frac{T_1}{T_0} + \beta \frac{\log \bar{T}_c}{\log \bar{T}} \log \frac{T_c}{T_0}} \quad (28c)$$

przy czym

$$\beta = \frac{T_1 V_c}{T_c V}$$

2) Zakładamy teraz, że w połączeniu panuje liniowy spadek temperatury. By w tym przypadku skorzystać z zależności wynikłej z porównania mas zbiornika i przewodu, należy przewód podzielić na elementarne walce wysokości ΔL . Niech m_{c_i} oraz T_{c_i} oznaczają masę i temperaturę i -tego walca. Wówczas otrzymamy

$$m_1 T_1 = \frac{V}{V_c} \sum_i m_{c_i} T_{c_i}$$

Ponieważ iloczyny $m_{c_i} T_{c_i} = \text{const.}$, możemy napisać

$$\sum_i m_{c_i} T_{c_i} = s \cdot m_{c_1} \cdot T_{c_1}$$

gdzie s oznacza liczbę walców.

Ale $s = \frac{L}{\Delta L}$

zatem
$$m_1 T_1 = \frac{V}{V_c} \frac{L}{\Delta L} m_{c_1} T_{c_1}$$

Nietrudno wykazać, że

$$m_{c_1} T_{c_1} = \frac{m_c}{\sum_i \frac{1}{T_{c_i}}}$$

więc
$$m_1 T_1 = \frac{V}{V_c} \frac{L m_c}{\Delta L \sum_i \frac{1}{T_{c_i}}}$$

Przechodząc z prawą stroną do granicy przy $\Delta L \rightarrow 0$ ($\Delta L \rightarrow 0$), otrzymamy

$$m_1 T_1 = \frac{V}{V_c} \cdot \frac{L m_c}{\int_{T_0}^{T_1} \frac{dL}{T}}$$

Ale jeżeli spadek temperatury jest liniowy, wówczas

$$dL = \frac{L}{T_1 - T_0} dT$$

$$\int_{T_0}^{T_1} \frac{dL}{T} = \frac{L}{T_1 - T_0} \log \frac{T_1}{T_0}$$

Ostatecznie więc otrzymamy zależność

$$m_1 T_1 = \frac{V}{V_c} m_c \frac{T_1 - T_0}{\log \frac{T_1}{T_0}}$$

Wypiszemy następnie warunek na to, by masa składnika cięższego była zachowana przed i po dyfuzji

$$m_0 c_2^0 + m_1 c_2^1 + \sum_i m_{c_i} c_{2i}^c = (m_0 + m_1 + m_c) c_2 \quad (30)$$

Można po kilku przeróbkach wykazać, że

$$\sum_i m_{c_i} c_{2i}^c = m_c c_2^0 - c_1 c_2 \frac{V_c}{V} \frac{m_0}{T_1 - T_0} \frac{T_0}{2} \left(\log \frac{T_1}{T_0} \right)^2 \quad \alpha \quad (31)$$

Z równań (29), (30), (31) i (5) możemy wyrugować m_0 , m_1 m oraz wyliczyć c_2' . Otrzymamy

$$c_2' = \left(1 + \frac{T_1}{T_0} + \frac{T_1 V_c}{V} \cdot \frac{\log \frac{T_1}{T_0}}{T_1 - T_0}\right) c_2 - \left(\frac{T_1}{T_0} + \frac{T_1 V_c}{V} \frac{\log \frac{T_1}{T_0}}{T_1 - T_0}\right) \cdot c_2^0 + \\ + c_1 c_2 \frac{T_1}{2(T_1 - T_0)} \frac{V_c}{V} \alpha \left(\log \frac{T_1}{T_0}\right)^2 \quad (32)$$

Po wstawieniu (32) w (4) i po przekształceniu ostatecznie otrzymamy

$$\alpha = \frac{c_2^0 - c_2}{c_1 c_2} \frac{1 + \frac{T_1}{T_0} + \beta}{\log \frac{T_1}{T_0} \left(1 + \frac{\beta}{2}\right)} \quad (33)$$

gdzie
$$\beta = \frac{V_c}{V} \frac{T_1}{T_1 - T_0} \log \frac{T_1}{T_0}$$

Wzór ten przypomina swym kształtem wzór (25) podany przez Manna, z tym jednak, że rolę temperatury stałej gra tutaj wielkość

$$\frac{T_1 - T_0}{\log \frac{T_1}{T_0}}$$

Można wyliczyć, że stała α określona wzorem (1) jest obciążona błędem około 1—2% wynikłym wskutek nieuwzględnienia objętości i temperatury połączenia, jeśli chodzi o wpływ tych czynników na kształt wzoru.

Widać zatem, że jeżeli stała dyfuzji termicznej α jest wyliczana ze wzoru (8), a więc bez uwzględnienia a) drugiego członu rozwinięcia potęgowego i b) wpływu objętości i temperatury połączenia na kształt wzoru, wówczas błąd wynikły tylko z tego opuszczenia może dochodzić nawet do 5%.

LITERATURA

1. W. H. Furry, R. C. Jones, L. Onsager — Physical Review 55, str. 1083 (1939).
2. W. H. Furry, R. C. Jones — Physical Review 69, str. 586 (1946).
3. A. Z. Kranz, W. W. Watson — Physical Review 91, str. 1469 (1953).
4. R. C. Jones — Physical Review 58, str. 111 (1940).
5. R. C. Jones — Physical Review 59, str. 1018 (1941).
6. A. O. Nier — Physical Review 56, str. 1009 (1939).
7. A. O. Nier — Physical Review 57, str. 338 (1940).
8. L. G. Stier — Physical Review 62, str. 548 (1942).
9. W. W. Watson, O. Woernley — Physical Review 63, str. 181 (1943).
10. B. B. Mc Inteer, L. T. Aldrich, A. O. Nier — Physical Review 72, str. 510 (1947).
11. A. K. Mann — Physical Review 73, str. 412 (1948).
12. G. B. Swartz — Physical Review 76, str. 166 (1949).
13. H. Brown — Physical Review 58, str. 661 (1940).

РЕЗЮМЕ

Обозначения:

T_0 = температура холодного резервуара

T_1 = „ „ горячего „

T_c = „ „ соединения „

C_1 — концентрация более легкого изотопа в нормальном газе

C_2 — „ „ „ „ „ „ „ „ „ „

C_2^0 — „ „ „ „ „ в холодном резервуаре

C_2 — „ „ „ „ „ в горячем „

V — объем одного из резервуаров

V_c — объем провода соединяющего резервуары

n — число опытов равновесия.

Константа термической диффузии α определяется путем эксперимента при помощи двух резервуаров соединенных с собой проводом и имеющих разные температуры.

Применяется при этом следующую формулу

$$\alpha = \frac{c_2^0 - c_2}{c_1 c_2} \cdot \frac{\frac{T_1}{T_0} + 1}{n \log \frac{T_1}{T_0}} \quad (1)$$

в случае когда анализируем газ в холодном резервуаре и переплыв более тяжелого изотопа.

В настоящей статье автором введены поправки в выше указанную формулу. Поправки эти идут в двух направлениях.

I. При n -кратном повторении хода термической диффузии анализ показывает, что α приобретает вид степенного ряда $\frac{c_2^0 - c_2}{c_1 c_2}$ причем достаточно взять первые два члена этого ряда, не делая слишком большой ошибки.

$$\alpha = \frac{\frac{T_1}{T_0} + 1}{n \log \frac{T_1}{T_0}} \cdot \frac{c_2^0 - c_2}{c_1 c_2} + \frac{\frac{T_1}{T_0} + 1}{\log \frac{T_1}{T_0}} \cdot \frac{(n-1)(c_1 - c_2)}{2n^2} \cdot \left(\frac{c_2^0 - c_2}{c_1 c_2} \right)^2$$

Ошибка возникшая при учетывании второго члена этого ряда может дойти до 3%.

II. Вторым источником ошибок является объем и температура соединяющего провода. Связанные с этим поправки следует учесть во первых при анализе газа в резервуаре и во вторых при выведении формулы.

1. Если h обозначает относительный прирост концентрации, напр. более тяжелого элемента в холодном резервуаре, определенный масс-спектрометром, т. е. $\frac{c_2^0 - c_2}{c_2}$ то после учета нарушения концентрации, вызванного газом, имеющимся в соединяющем проводе, величина $\frac{c_2^0 - c_2}{c_1 c_2}$ примет вид

$$\frac{1}{c_1} \left[\left(\frac{1 + \frac{T_0}{T_c} \cdot \frac{V_c'}{V}}{1 + \frac{T_0}{T_c} \cdot \frac{V_c'}{V} \cdot k} \right)^n \cdot (1 + h) - 1 \right]$$

причем V_c' обозначает объем провода от крана до резервуара, в котором анализируется газ, а

$$k = 1 - \frac{(\log T_c)^2 - (\log T_0)^2}{(\log T_1)^2 - (\log T_0)^2} \cdot \frac{\frac{h}{n} \left(1 + \frac{T_0}{T_1} \right)}{1 + \frac{h}{n} \cdot \frac{T_0}{T_1}}$$

2. Если предположим, что соединение обладает произвольной постоянной температурой T_c , тогда формула (1) на α примет вид:

$$\alpha = \frac{c_2^0 - c_2}{c_1 c_2} \cdot \frac{\frac{T_1}{T_0} + 1 + \beta}{n \left(\log \frac{T_1}{T_0} + \beta \frac{\log \bar{T}_c}{\log \bar{T}} \log \frac{T_c}{T_0} \right)}$$

где \bar{T}_c обозначает среднюю температуру (по Брауну) температур (T_0, T_c), \bar{T} среднюю температуру (T_0, T_1),

$$\beta = \frac{T_1 V_c}{T_c V}$$

Если же предположим, что в проводе выступает линейное падение температуры, то в этом случае

$$\alpha = \frac{c_2^0 - c_2}{c_1 c_2} \cdot \frac{1 + \frac{T_1}{T_0} + \beta}{n \cdot \left[\log \frac{T_1}{T_0} \left(1 + \frac{\beta}{2} \right) \right]}$$

где
$$\beta = \frac{V_c}{V} \cdot \frac{T_1}{T_1 - T_0} \cdot \log \frac{T_1}{T_0}$$

Упущение из виду объема и температуры провода при конструкции формулы вызывает приблизительно 2-ую процентную ошибку.

Из всего выше сказанного ясно видно, что если константа термической диффузии определяется по формуле (I), следовательно без учета а) второго члена степенного ряда и б) влияния объема и температуры провода на вид формулы тогда ошибка возникшая вследствие этого упущения может дойти до 5⁰/₁₀.

SUMMARY

Notation.

T_0 = temperature of the cold bulb

T_1 = temperature of the hot bulb

T_c = temperature of the connecting tube

c_1 = fractional particle density of the lighter molecules in the normal
[gas

c_2 = fractional particle density of the heavier molecules in the normal
[gas

c_2^0 = fractional particle density of the heavier molecules in the cold bulb

c_2^1 = fractional particle density of the heavier molecules in the hot bulb

V = volume of each bulb

V_c = volume of the connecting tube

n = number of cycles of operation

The thermal diffusion constant α is determined with a „two-bulb experiments“. For the heavier isotope analysed in the cold bulb α is given by the formula

$$\alpha = \frac{c_2^0 - c_2}{c_1 c_2} \cdot \frac{\frac{T_1}{T_0} + 1}{n \log \frac{T_1}{T_0}} \quad (1)$$

The present paper contains some corrections to this formula.

1. It is shown that if the state of equilibrium is reached after n diffusion cycles α may be represented by a power series in

$\frac{c_2^0 - c_2}{c_1 c_2}$. A good approximation is given by

$$\alpha = \frac{\frac{T_1}{T_0} + 1}{n \log \frac{T_1}{T_0}} \cdot \frac{c_2^0 - c_2}{c_1 c_2} + \frac{\frac{T_1}{T_0} + 1}{\log \frac{T_1}{T_0}} \cdot \frac{(n-1)(c_1 - c_2)}{2n^2} \cdot \left(\frac{c_2^0 - c_2}{c_1 c_2} \right)^2$$

The error resulting from the neglecting of the second term of this power series may amount up to 3%.

Two other corrections are needed if the gas in the connecting tube is not to be left out of consideration.

2. The first factor in the formula (1) $\frac{c_2^0 - c_2}{c_1 c_2}$ depending upon the concentrations is to be replaced by

$$\frac{1}{c_1} \left[\left(\frac{1 + \frac{T_0}{T_c} \cdot \frac{V_c'}{V}}{1 + \frac{T_0}{T_c} \cdot \frac{V_c'}{V} \cdot k} \right)^n \cdot (1 + h) - 1 \right]$$

where $h = \frac{c_2^0 - c_2}{c_2}$ denotes the relative increase of the concentration as found by means of the mass spectrograph

V_c' is the volume of the connexion between the glass stopcock

and the bulb, and

$$k = 1 - \frac{(\log T_c)^2 - (\log T_0)^2}{(\log T_1)^2 - (\log T_0)^2} \cdot \frac{\frac{h}{n} \left(1 + \frac{T_0}{T_1} \right)}{1 + \frac{h}{n} \cdot \frac{T_0}{T_1}}$$

This correction was taken into account by other writers.

3. The second factor in (1) $\frac{T_1}{T_0} + 1$
 $n \log \frac{T_1}{T_0}$

is to be replaced by

$$\frac{\frac{T_1}{T_0} + 1 + \beta}{n \left(\log \frac{T_1}{T_0} + \beta \frac{\log \bar{T}_c}{\log \bar{T}} \cdot \log \frac{T_c}{T_0} \right)}$$

if the temperature T_c of the connecting tube is assumed constant. Here \bar{T}_c denotes the mean temperature according to Brown's definition in the region (T_0, T_c) .

\bar{T} = mean temperature in the region (T_0 , T_1), and $\beta = \frac{T_1 V_c}{T_c V}$

For the linear drop of temperature in the connecting tube, the second factor in (1) would be

$$\frac{1 + \frac{T_1}{T_0} + \beta}{n \cdot \left[\log \frac{T_1}{T_0} \left(1 + \frac{\beta}{2} \right) \right]}$$

where
$$\beta = \frac{V_c}{V} \cdot \frac{T_1}{T_1 - T_0} \cdot \log \frac{T_1}{T_0}$$

The neglecting of this correction entails the error about two percent.