

基于直角水槽光折射的 液体扩散系数测量方法 的研究

作者：赵振杰，吕子禾，吕思翰

指导老师：璩斌，王嘉辉

学校：广州市第六中学，中国—广州

2021 S.-T. Yau High School Science Award

基于直角水槽光折射的液体扩散系数测量方法的研究

[摘要]

扩散是常见的自然现象，而扩散系数是衡量扩散过程的重要参数。传统的扩散系数测量方法存在测量精度不高、不能实现非接触或可视化测量、对环境要求严苛等缺陷。

本文提出了一种基于中空直角水槽实现液体扩散可视化及扩散系数测量的方法和对应实验装置。在水槽的两侧分别注入水和待测液体，扩散在两种液体的交汇区域发生。随着扩散过程的进行，浓度的变化会引起溶液折射率的变化，线激光穿过扩散槽所产生的偏移量也会随之改变，从而实现扩散可视化。根据偏移量得到扩散溶液各点的折射率，结合折射率与浓度的线性关系和根据 Fick 第二定律导出的理论公式，拟合得出扩散系数。实验中，利用步进电机推动的注液装置实现待测液体的缓慢注入，减少液体注入带来的扰动；通过定时拍摄激光偏移的图像，编写图像处理及计算拟合的程序，实现对扩散系数的快速求解，大幅度简化了实验数据处理过程。

实验结果表明，浓度为 5.5 mol/L 的甘油溶液扩散系数为 $\bar{D} = 7.47 \times 10^{-10} \pm 7.12 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ ，组数据的变异系数为 0.95%，证明本方法测量具有良好的一致性和可信度。

[关键词]：液体扩散系数、直角水槽、光折射、Fick 定律，可视化

目录

摘要..... II

目录..... III

1 绪论..... 1

 1.1 研究背景及价值..... 1

 1.2 研究概况..... 1

 1.3 本文主要研究内容..... 4

2 液体扩散过程与物理建模..... 5

 2.1 扩散的机理..... 5

 2.2 扩散过程..... 6

 2.3 扩散与折射率变化..... 7

3 光折射测量扩散系数原理..... 9

 3.1 实验理论..... 9

 3.2 溶液折射率的测量..... 9

4 实验搭建..... 12

 4.1 测量系统..... 12

 4.2 测量过程..... 13

5 实验结果与分析..... 16

 5.1 测定甘油样品浓度与折射率的关系..... 16

 5.2 式(19)的验证与 $\cot\alpha$ 、 $\sin i$ 的修正..... 17

 5.3 经折射后光斑分布..... 18

 5.4 求解扩散系数..... 19

6 总结与展望..... 21

 6.1 总结..... 21

 6.2 展望..... 21

参考文献..... 22

团队介绍.....	24
致谢.....	26

2021 S.-T. Yau High School Science Award

第一章 绪论

1.1 研究背景及价值

扩散(diffusion)现象是指物质分子从高浓度区域向低浓度区域转移直至均匀分布的现象,是一种趋于热平衡态的弛豫过程^[1]。在宏观上,固、液、气三态均存在扩散现象^[2]。如,家庭中煤气泄漏时,主要成分 CH_4 会从管道露出并充满整个空间^[3];在医疗上,药物会扩散至人体全身,使得疾病可到抑制和治疗^{[4][5]};在制作芯片、LED 等半导体器件时,常会用掺杂的方法加入功能性元素;在冶炼中,为了增强金属硬度,会使用液体或者增氮的方法,将更多的碳深入钢材表面^[6]。可见,扩散现象在生物,化工,医学,材料等领域都有着很大的研究价值和应用场景^[7-9]。

不同物质的扩散从发生至扩散均匀需时是有区别的^[10]。一般而言,气体的扩散速度高于液体,而液体又高于固体。因此,为了量化描述扩散过程的快慢,科学家提出了扩散系数(diffusion coefficient)的概念^[11]。因此,扩散系数的测量对扩散过程研究至关重要。液相扩散现象由于分子平均间距介于固体和气体之间,其直接理论描述和观测多比气体和固体困难。为了洞悉这一物理过程,可视化无疑是一个十分有效的监测手段。

1.2 研究概况

关于液相扩散过程研究,尽管已有 Wiener 法等折射率薄层法、膜池法、Taylor 分散法、光干涉法等方法,但仍存在两个问题:1) 缺乏确信的理论或实验值,各类方法的测量结果仅能保证扩散系数测量结果在数量级上统一,各方法之间的测量数据并不一致^[12-16];2) 已有方法都存在着下述不可避免的问题或缺,难以同时实现可视化和精确测量。

Wiener 法用扇形光束实现可视化,通过变化光线与原光线所围面积测得相应的扩散系数,装置简单,但所围不规则图像面积的测量精度不高^[17,18]。

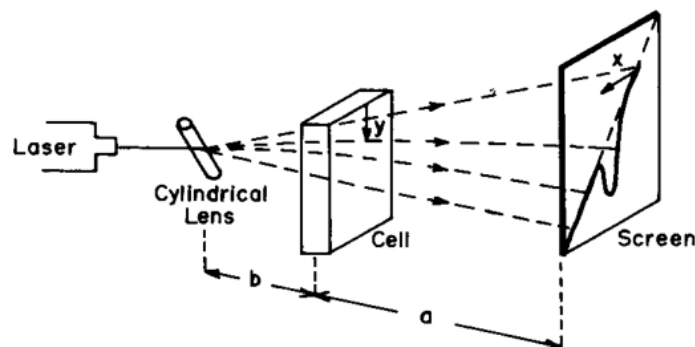


图 1 Wiener 法测量原理图

等折射率薄层法将细柱面透镜作为扩散槽，通过不同时刻某一折射率薄层沿细柱面透镜轴向的清晰成像位置计算出扩散系数。该法一定程度上实现了扩散过程可视化，但激光和细柱面透镜直径之间难以严格共轴而形成像散，且清晰成像位置有一定宽度，存在判读误差^[19-21]。

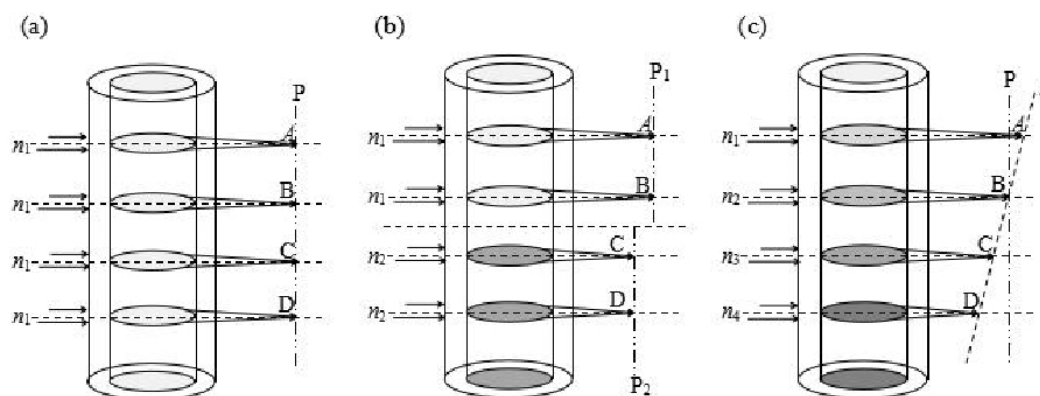
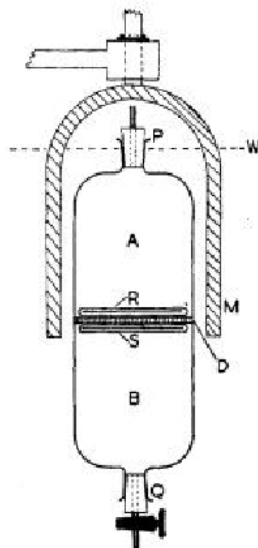


图 2 等折射率薄层法原理图：(a) 单一液体、(b) 两种溶液扩散前、(c) 两种溶液扩散中的出射光斑效果

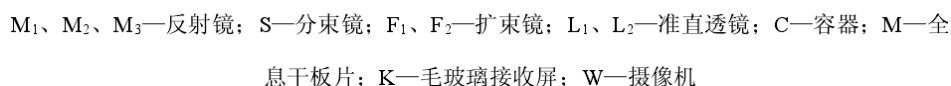
膜池法通过扩散池上下两部分初始及稳态时的浓度变化及膜池系数来确定扩散系数，方法中假定由于薄膜的存在，搅拌对扩散过程无影响，却并没有给出具体对薄膜的分析和定量的要求，缺乏信服力。且方法假定在扩散方向上浓度成线性变化，但该假设只有在扩散时间较长时才近似成立。其次，所用到的膜池系数需要已知扩散系数的溶液进行标定，会发生误差的传递。该法不但无法实现可视化，而且在测量时会破坏自发扩散过程的进行，故仅适合作为一种可能的测量手段^[22, 23]。



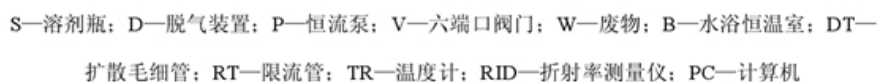
M—磁铁；D—多孔膜；R、S—搅拌器；W—水浴恒温器

图 3 膜池法装置图

光干涉法将携带不同相位信息的光叠加干涉，从干涉条纹得到扩散过程的浓度变化情况、浓度分布或浓度梯度分布，进而求得扩散系数。该法相对普遍，有过诸多改进，测量原理大同小异。但干涉法受外界噪声影响显著，造成其对防震、防空气扰动、防温变、降噪等要求苛刻^[12, 13, 16, 24, 25]。



Taylor 分散法将溶质以微小脉冲的形式注入长毛细管中层流流动的载体溶液中。通过测量出口处的轴向浓度分布，即可得到扩散系数。Taylor 分散法测量速度较快，可适用于高温高压环境。但其理论方面存在许多近似，且为了尽可能的满足这些近似条件，毛细管往往需要进行复杂的加工，加工工艺的误差导致测量精度的进一步下降^[14, 15, 26]。



3

1.3 本文主要研究内容

针对上述方法的局限，本文提出一种基于直角三角水槽的扩散系数测量方法，将扩散过程转化为激光折射光斑偏移量变化，不仅实现可视化，还降低了激光-水槽间的对准要求，利用高分辨率图像采集设备配合机器视觉进行激光光斑形状测量，可进一步提高测量精度。

为了更好地描述扩散过程及扩散过程对入射激光偏折的影响，本文分别两个物理模型，去解释液体的扩散现象、激光折射与扩散的关系，以便更好地预测和检验实验结果。

本文章节安排如下：首先介绍了扩散的起因，并基于 Fick 定律建立高浓度溶液在纯水中的扩散模型；然后基于光折射定律分析了扩散中混合溶液浓度对激光穿过水槽后光斑的影响；最后给出实验结果和分析，证明本方法的可行性。

第二章 液体扩散过程与物理建模

利用激光透过直角水槽后的折射测量液体的扩散系数，需要理解扩散的机理，然后使用菲克定律推导液体扩散发生的过程，为简化计算，将扩散系数 D 作为不变的常数处理，求解液体在细长水槽中的误差函数的反函数 $\operatorname{erfinv}(x)$ ，接着通过建立误差函数的反函数 $\operatorname{erfinv}(x)$ 和水槽观察位置 z 的关系，最后利用对该关系的线性拟合，计算得出扩散系数 D 。

2.1 扩散的机理

扩散是一种分子非规则的布朗运动所产生的的质量迁移现象。根据运动的过程，扩散可以分为分子传质 (*Molecular Diffusion*，也称为分子扩散) 和对流传质 (*Convection*，也称为对流扩散) 两类。其中，分子传质是我们通常理解的扩散现象，是由热运动引起的物质从高浓度区域向低浓度区域的迁移现象；而对流传质则来自紊流或者层流过程，由溶液密度或者温度的非稳定性引起。因为本文所使用的直角水槽尺寸接近毛细管，且测量过程中静置无扰动，所以属于第一种分子扩散模式。

Stokes-Einstein 方程是常用于解释无限稀释液体扩散过程的理论^[27]。该理论对质量百分数 $\leq 5\%$ ，部分情况可达 10% 的溶液具有适用性。在这个理论中，由于两种液体及其接触区域中溶质的分布是非均匀的，存在渗透压，从而使得溶质将沿浓度梯度降低的方向进行扩散。而作用在溶质分子上的浓度梯度力 F 为：

$$F = - \frac{kT}{C} \frac{dC}{dz} \quad (1)$$

式中 k 、 T 、 C 和 z 分别为玻尔兹曼常数、绝对温度、溶质浓度和扩散距离。而负号表示该力沿浓度梯度降低的方向作用。在理论分析中，可将溶质的分子看作一个半径为 R 的圆球体，那么当溶质缓慢移动时，如非对流情况，根据斯托克斯方程， F 还可以表示为：

$$F = 6\pi\mu Rv \quad (2)$$

式中 μ 和 v 分别是溶液的粘度和溶质分子的绝对运动速度。联立式 (1) 和 (2) 可得：

$$v = - \frac{kT}{6\pi\mu R} \frac{dC}{dz} \quad (3)$$

通过上式 (3) 可见，液体扩散主要受到浓度差（即渗透压）的影响，但是温度和溶质分子大小对溶质扩散的速度也起到作用。因此，在实验中，最好可以保持恒温 and 静置，以减少温度和层流、絮流对扩散过程的影响。

2.2 扩散过程

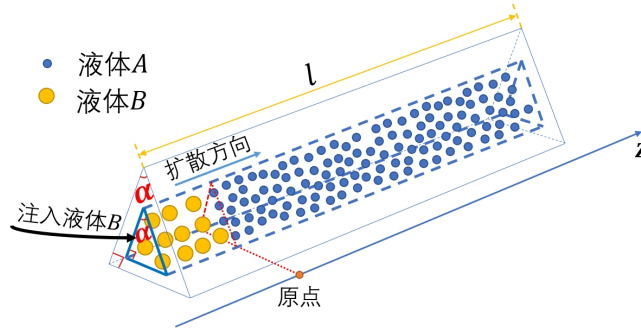


图6 液体在水槽内扩散示意图

假设在图6的直角三角形水槽中注满液体A,而在水槽的端口再注入另一种折射率不同的液体B。两者将相互扩散。可将溶液A作为参考,考察液体B为溶质向A扩散的过程,此时扩散系数为等效互扩散系数。

溶液中溶质B浓度分布为 $u(z,t)$,考虑沿轴向(z 轴)一维无界自由扩散,扩散槽总长为 l ,以两种液体初始交界处为原点,根据Fick第二定律^[28],有:

$$\frac{\partial u(z,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u(z,t)}{\partial z^2} \quad (4)$$

边界条件及初始条件如下:

$$\begin{cases} u|_{z=\pm\infty} = 0, \frac{\partial u}{\partial z}|_{z=\pm\infty} = 0 \\ u|_t = \phi(z) = \begin{cases} C_1, & z > 0 \\ C_2, & z < 0 \end{cases} \end{cases} \quad (5)$$

式中 C_1 、 C_2 分别为两侧初始浓度。采用傅里叶变换法求解可得:

$$u(z,t) = \frac{1}{2a\sqrt{\pi t}} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(\xi) \exp\left[-\frac{(z-\xi)^2}{4a^2 t}\right] d\xi \quad (6)$$

最后化简可得:

$$\begin{aligned} u(z,t) &= \frac{C_1 + C_2}{2} + \frac{C_1 - C_2}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}}\right) \\ \Rightarrow z &= \sqrt{Dt} \operatorname{erfinv}\left\{\frac{2u(z,t) - (C_1 + C_2)}{C_1 - C_2}\right\} \end{aligned} \quad (7)$$

其中, $\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$ 为误差函数, $\operatorname{erfinv}(x)$ 为 $\operatorname{erf}(x)$ 的反函数, 记

$$2\text{erf} \operatorname{finv} \left\{ \frac{2u(z,t) - (C_1 + C_2)}{C_1 - C_2} \right\} = X \quad (8)$$

定义 X 是一个与浓度正相关的无量纲量，称为浓度因子，则式(15)简记为：

$$X = \frac{1}{\sqrt{Dt}} z \quad (9)$$

因此，将 (z, X) 进行线性拟合，记斜率为 k ，即可得到扩散系数 $D = 1/tk^2$ 。

2.3 扩散与折射率变化

从式(1)可见，扩散过程将导致两种溶液的溶质浓度发生改变，趋向一致。溶质浓度的变化，进一步地在光学上反映为液体该区域折射率的改变。而混合溶液折射率可由 *Lorentz-Lorenz* 公式计算得出[28]：

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \sum_i^N \phi_i \frac{n_i^2 - 1}{n_i^2 + 2} \quad (10)$$

式中 n 为溶液折射率， n_i 为第 i 种纯组分的折射率， ϕ_i 为第 i 种纯组分的体积分数。对于二元溶液，则简化为：

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \phi_1 \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} + (1 - \phi_1) \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \quad (11)$$

若忽略二元溶液混合前后体积变化，即假设两种纯组分的溶液混合前体积分别为 V_1 、 V_2 ，混合后体积 $V = V_1 + V_2$ ，则有：

$$u = \frac{m_1}{M_1 V} = \frac{\rho_1 V_1}{M_1 V} = \phi_1 \frac{\rho_1}{M_1} \quad (12)$$

式中 u 、 m_1 、 M_1 、 ρ_1 分别为第 1 种纯组分的摩尔浓度、质量、摩尔质量、密度。将上式结合并化简可得混合溶液折射率与摩尔浓度之间的关系：

$$n = \frac{\sqrt{2uM(-n_1^2 + n_2^2) - (2 + n_1^2)n_2^2\rho_1}}{\sqrt{uM(n_1^2 - n_2^2) - (2 + n_1^2)\rho_1}} \quad (13)$$

将式(13)展开，保留至 4 阶项：

$$n(u) = n_2 + Au + Bu^2 + Cu^3 + Eu^4 + O(u^5) \quad (14)$$

其中：

$$\left\{ \begin{array}{l} A = \frac{M(n_1^2 - n_2^2)(2 + n_2^2)}{2(2 + n_1^2)n_2\rho_1} \\ B = M^2(n_1^2 - n_2^2)^2 \frac{(-4 + 4n_2^2 + 3n_2^4)}{8(2 + n_1^2)^2 n_2^3 \rho_1^2} \\ C = M^3(n_1^2 - n_2^2)^3 \frac{(8 - 4n_2^2 + 6n_2^4 + 5n_2^6)}{16(2 + n_1^2)^3 n_2^5 \rho_1^3} \\ E = wM^4(n_1^2 - n_2^2)^4 \\ w = \frac{(-80 + 32n_2^2 - 24n_2^4 + 40n_2^6 + 35n_2^8)}{128(2 + n_1^2)^4 n_2^7 \rho_1^4} \end{array} \right. \quad (15)$$

在实际情况下， Au 、 Bu^2 、 Cu^3 、 Eu^4 四项有明显的数量级差异，如表 1 所示。因此当混合溶液浓度处于合适浓度范围内时(无需无限稀释溶液)，高阶项明显小于一阶项，故可近似认为折射率和浓度呈线性关系：

$$n(u) \approx n_2 + Au \quad (16)$$

表 1 式(16)各阶项大小(mol/L)

u	5.5	10
Ac	5.419×10^{-2}	9.853×10^{-2}
Bc^2	9.714×10^{-4}	3.211×10^{-3}
Cc^3	3.980×10^{-5}	2.392×10^{-4}
Ec^4	1.061×10^{-6}	1.160×10^{-5}

(甘油和水折射率: $n_1=1.4746$ 、 $n_2=1.3330$)

第三章 光折射测量扩散系数原理

根据上述所述的光路系统，我们搭建了一套用于可视化测量液体扩散过程的系统，并自行用 *Python* 编写了折射光斑自动拍摄程序，定时记录光斑的变化，供后续的扩散系数计算使用。

3.1 实验理论

由于两种溶液在相互扩散过程中，将改变它们交汇区域的溶质浓度，从而造成折射率的变化。那么根据这一变化，就可以设计一个可视化的扩散系数测量方案——基于直角水槽的光折射测量法：通过对光经过存有正在相互扩散的液体后，所得到光斑形状，计算液体折射率。其具体原理如本章所述。

假设有一个如图 7 所示截面为直角三角形的水槽，其腔体内灌注了液体。当光线从一个直角的立面入射到水槽时，光线将按图中的规律经多次折射后出射，并在观察屏上成像，且出射角 β 与液体折射率 n 相关。因此可先通过光线在屏上位置 $y(n)$ 反推出溶液折射率 $n(y)$ ，而后根据溶液的浓度-折射率关系得到溶液浓度 $u(n)$ ，最后通过一维扩散方程求解出浓度分布 $u(z, t)$ ，拟合得到扩散系数 D 。

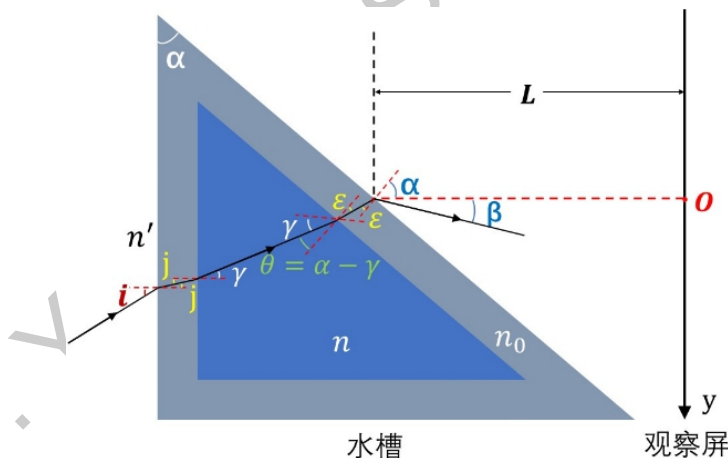


图 7 扩散槽剖面图

3.2 溶液折射率的测量

从光线以一定角度沿直角立面外入射到最终光线从斜边出射的过程，可以分为如下式(17)所表达的四次折射过程：

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\sin i}{\sin j} = \frac{n_0}{n'} \\ \frac{\sin j}{\sin \gamma} = \frac{n}{n_0} \\ \frac{\sin(\alpha - \gamma)}{\sin \varepsilon} = \frac{n_0}{n} \\ \frac{\sin \varepsilon}{\sin(\alpha + \beta)} = \frac{n'}{n_0} \end{array} \right. \quad (17)$$

式中 n' 、 n 和 n_0 分别为空气、液体和水槽的折射率， i 为入射角。前两式、后两式分别结合得：

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\sin i}{\sin \gamma} = \frac{n}{n'} \equiv N \\ \frac{\sin(\alpha - \gamma)}{\sin(\alpha + \beta)} = \frac{n'}{n} \equiv \frac{1}{N} \end{array} \right. \quad (18)$$

式中 N 为液体对空气的相对折射率。

如 7 所示，以经过出射点的水平线坐标为 $y=0$ ， L 为出射点到光屏的距离。故可得：

$$N = \sqrt{\left(\frac{L + y \cot \alpha}{\sqrt{L^2 + y^2}} + \sin i \cot \alpha \right)^2 + \sin^2 i} \quad (19)$$

取空气折射率 $n'=1$ ，则 $N=n$ 。式中 y 为光线竖直方向偏移量， α 为扩散槽剖面顶角。当最后一次折射过程发生全反射时，对应偏移量 y 取得极大值，有：

$$y = L \cot \alpha \quad (20)$$

作式(20)函数图像，如图 8 所示， $y = L \cot \alpha$ 恰好对应 n 取极值。可见，在不发生全反射的情况下，液体折射率 n 与偏移量 y 呈单调递增关系；且不同入射角对应液体折射率不同的变化范围。因此，本方法通过调整入射角度，可适用于不同折射率液体的扩散系数测量，具有良好的鲁棒性。

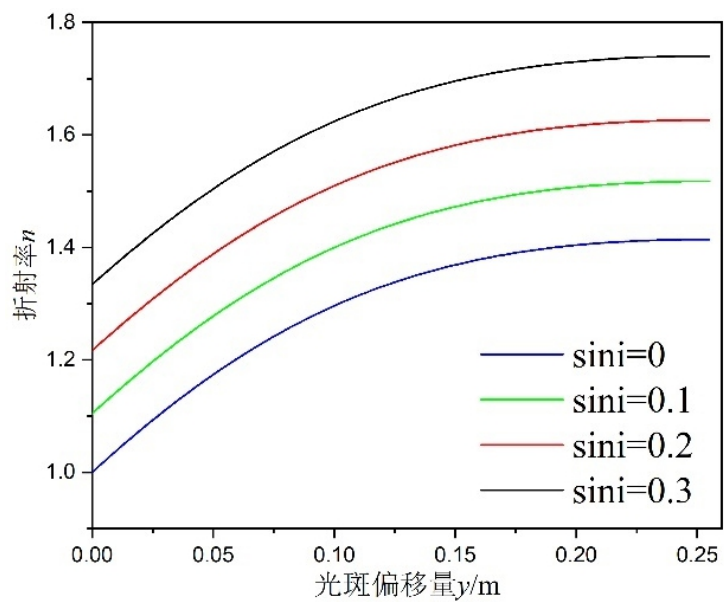


图 8 $n-y$ 理论曲线

第四章 实验搭建

4.1 测量系统

实验中所选扩散溶液为 5.5mol/L 的甘油溶液和纯水。常温下，5.5mol/L 的甘油溶液和纯水的折射率分别为 1.3897 和 1.3330，折射率之差较大确保后续实验可观察到明显的光斑偏折现象。

测量系统的光路如图 5，由线激光器 1、直角三角水槽 2、带有网格刻度的观察白屏 3、反射镜 4、带有刻度线的校准白屏 5 和采样装置 6 组成。

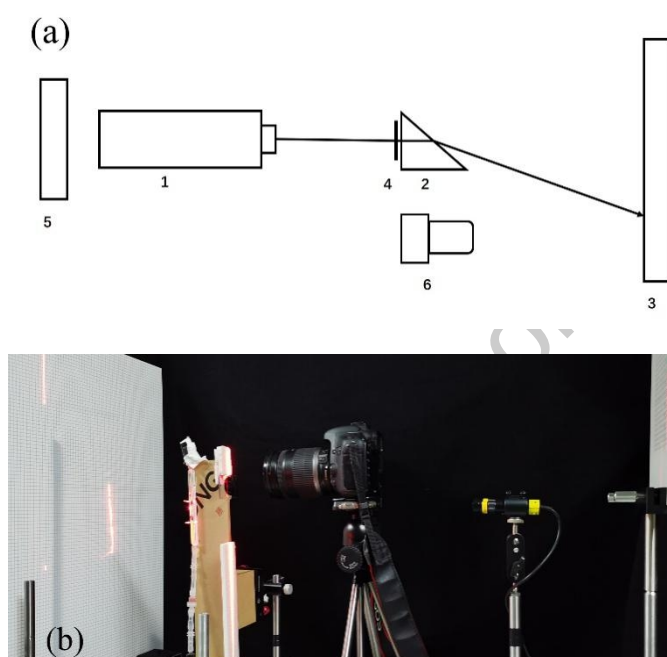


图 9 测量系统 (a) 系统的光路原理图；(b) 系统实物图

其中直角三角水槽设计为一个透明中空三角柱腔体，其内、外立面截面形状均为直角三角形。扩散过程在内壁包围的腔体中发生。水槽上下底面和侧面各开有一个小口，如图 10 (a) 中位置①、②、③，分别用于排出空气、注入液体与固定水槽。

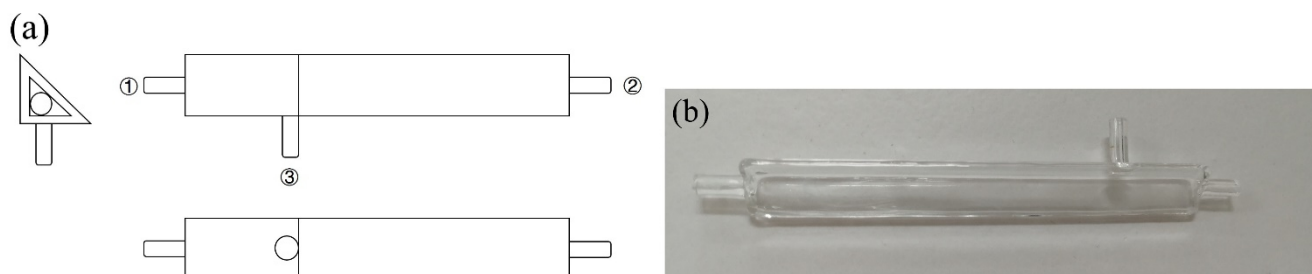


图 10 直角三角水槽 (a) 水槽的三视图；(b) 水槽的实物图

其中反射镜和校准白屏用于保持激光射入水槽的入射角不变。线激光部分光线经反射镜反射成像

于校准白屏上，每次注入液体时调节扩散平台至像的位置在校准白屏上一致，即可保证入射角不变。

采样装置使用佳能 EOS7D 套机，分辨率为 5184*3456 像素，镜头为 18-105mm/F3.5-5.6。

4.2 测量过程

- a. 调节线激光器令入射激光竖直，并完整穿过水槽。
- b. 测量水槽出射面到观察白屏的距离 L 。
- c. 注液。通过注射孔②向水槽的腔体内注入纯水至其充满扩散槽，再于同一端口缓慢注入甘油溶液，扩散开始，记扩散时间 $t = 0$ 。
- d. 采集实验数据。使用固定位置和角度的采样装置拍摄激光光斑，并记录拍照时的时刻 t 。需注意的是：①在液面稳定后，拍摄一次照片用于标定；②为消除湍流的影响，等待光斑各部分宽度相近后再采集数据；
- e. 标定。待液面稳定后，分别测量激光光斑上和照片上空气线到水线的真实距离 d_0 与像素距离 $\tilde{d}_0$ ，获得图片像素坐标与真实世界坐标的变换关系，该关系基本为线性，可用下式表述：

$$y = \frac{d_0}{\tilde{d}_0} \tilde{y} \equiv \gamma \tilde{y} \tag{21}$$

其中 $\tilde{y}$ 为光斑的像素偏移量。

- f. 数据处理。使用 Python+OpenCV 进行数据处理，所使用的计算机配置如表 2。数据处理的流程图如图 11。

表 2 数据处理计算机性能参数

名称	型号	参数
操作系统	Windows10	64Bit 家庭版
CPU	Intel Core i5-7200U	双核 2.5GHz
内存	威刚 DDR4 2400MHz	4GB*2

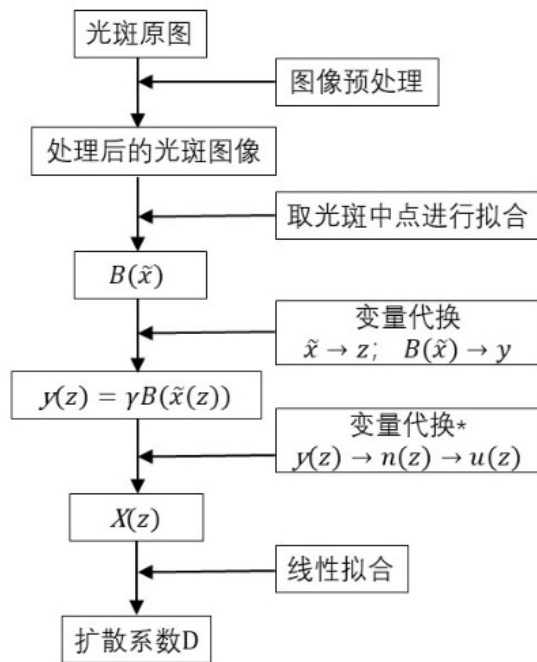


图 11 数据处理流程图

由于溶液在无外力扰动（例如搅拌、摇晃等）状态下，其扩散过程需时较长，以甘油为例可达数天，所以为了方便采集数据，和减少采集数据时的人为干扰，我们使用 Python 语言调用 OpenCV 库中的 `cv.VideoCapture()` 函数，实现了折射光斑的定时拍摄，其代码和记录效果如下图 12 所示。

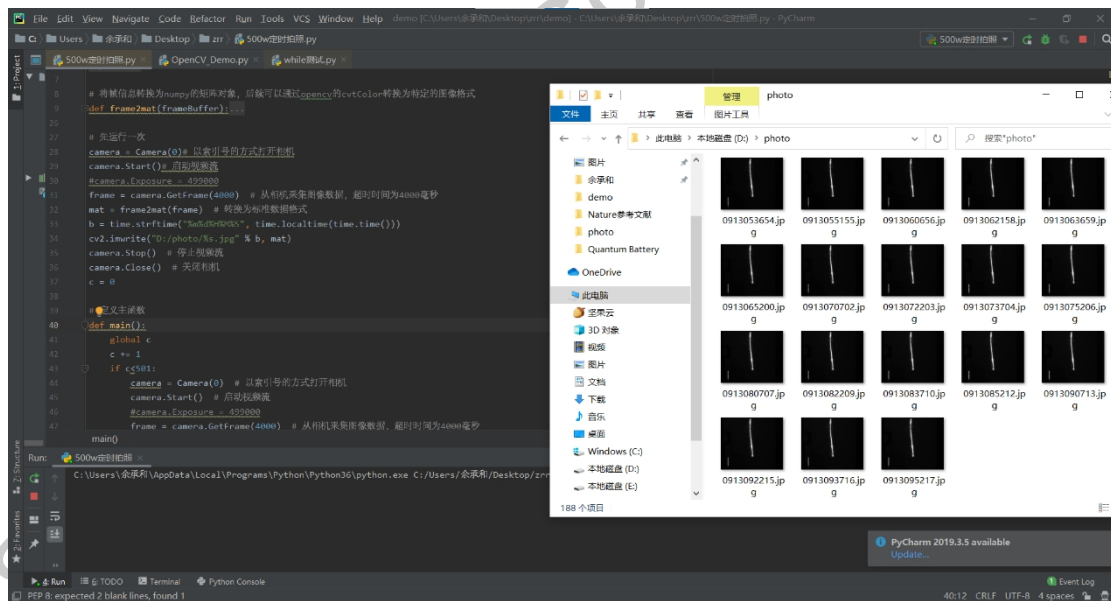


图 12 Python + OpenCV 编写的程序及连续采集结果

图像预处理中各流程的光斑图案如图 13。

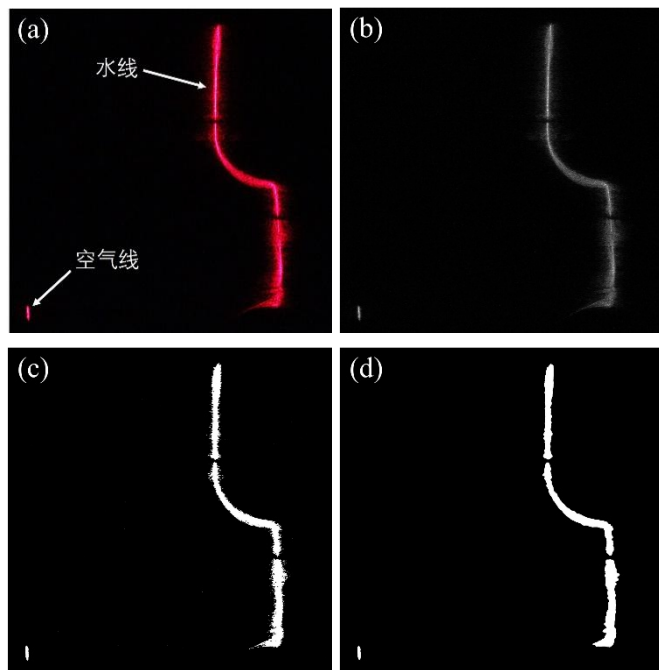


图 13 图像预处理各流程的光斑图案 (a) 原图; (b) 灰度化; (c) 二值化; (d) 中值滤波

图 11 中的 $B(\tilde{x})$ 为玻尔兹曼函数 $\tilde{y} = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{(\tilde{x} - \tilde{x}_0)/d}} + A_2$, 其自变量是光线纵向像素坐标 $\tilde{x}$, 因变量是

光线横向像素坐标 $\tilde{y}$ 。实验中取 $B(\tilde{x})$ 的拐点 $\tilde{x}_0$ 作为分界面的位置 (对应于水槽上 $z = 0$ 的位置)。测量光线上下端纵向像素距离 $\tilde{l}_1$ 与水槽上下内底的距离 l , 示意图如图 13。可获得图片像素坐标 $\tilde{x}$ 与水槽位置坐标 z 的变换关系, 该关系为线性, 可用下式表述:

$$z = \frac{l}{\tilde{l}_1} (\tilde{x} - \tilde{x}_0) \quad (22)$$

通过式 (21) (22), 可以获得 $y(z) = \gamma B(\tilde{x}(z))$ 。

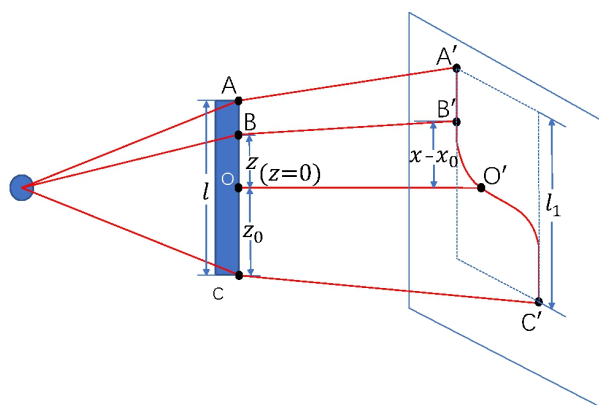


图 14 拐点选取示意图

第五章 实验结果与分析

5.1 测定甘油样品浓度与折射率的关系

配制一定浓度梯度的甘油溶液与纯水，用阿贝折射仪测量其折射率，实验数据如表 3。对数据进行线性拟合(如图 13)可得甘油折射率 n 与摩尔浓度 u 的关系。而准备不同摩尔浓度的溶液时，采用式 (23) 计算对应的质量百分数 ω ，并进行配置。

$$\omega = \frac{uM}{1000\rho} \quad (23)$$

式中 ρ 为密度， M 为溶质的摩尔质量，1000 用于立方厘米与升单位的换算。

表 3 甘油折射率 n 与浓度 u 实验数据

u	n	u	n
0	1.3330	7.5	1.4115
5.0	1.3865	8.0	1.4175
5.5	1.3897	8.5	1.4190
6.0	1.3940	9.0	1.4210
6.5	1.3975	9.5	1.4305
7.0	1.4060	10.0	1.4325

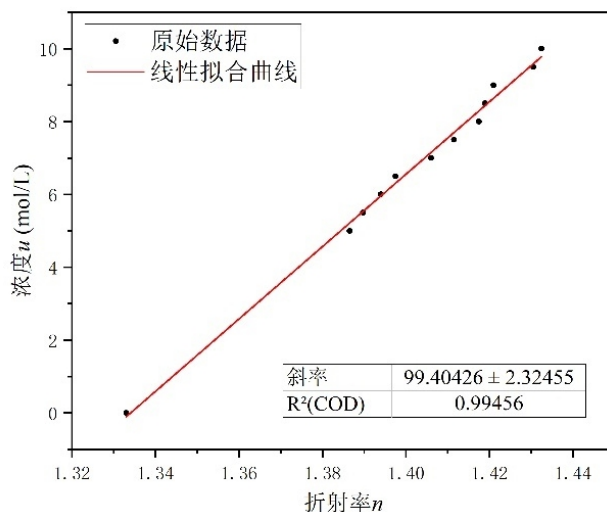


图 15 甘油折射率与浓度拟合曲线

以浓度为自变量，求反函数得：

$$n = 0.01006u + 1.33410 \quad (24)$$

由式(23)和(24),可得理论值为 $A = 9.853 \times 10^{-3}$, $n_2 = 1.333$, 对比实验值 $A = 1.006 \times 10^{-2}$, $n_2 = 1.334$, 理论和实验结果基本自洽。

大多数参考文献^[4, 16, 17],基本上采用两种方式论证折射率与浓度的线性关系: 1. 对于实验采用的溶液浓度范围,直接通过实验测量并拟合得到折射率和浓度较好的线性关系; 2. 在小的浓度变化范围内,近似认为折射率和浓度成线性关系。两种观点都算是恰当的处理方式,但本文从理论、数值以及实验上明确论证了线性关系的成立,不失为一种可供参考的方式。

需要注意的是不能直接将式(13)展开,并保留一阶项(此时对应将溶液视为无限稀释溶液)来近似认为折射率与浓度成线性关系。即, $u \ll \frac{\rho_1}{M_1} \equiv u_0$ 时得到:

$$n(c) = n_2 + Au + O(u^2) \quad (25)$$

其中:

$$A = \frac{M(n_1^2 - n_2^2)(2 + n_2^2)}{2(2 + n_1^2)n_2\rho_1} \quad (26)$$

因为在具体实验当中,所使用的溶液很可能不满足无限稀释溶液这一理想条件。以甘油为例, 20℃ 下甘油的密度和摩尔质量分别为 $\rho_1 = 1261 \text{ g/L}$, $M_1 = 90.09 \text{ g/L}$, 可得 $u_0 \approx 14.00 \text{ mol/L}$ 。在实验中,如图 13 所示,在 $0 \sim 10 \text{ mol/L}$ 范围内,甘油浓度和折射率仍然成良好的线性关系。显然,在 $u = 10 \text{ mol/L}$ 附近, $u \sim u_0$, 不满足 $u \ll u_0$ 的条件。

因而,从理论上来说,折射率与浓度近似成线性关系,不应采用无限稀释溶液这一不严谨观点。

5.2 式(19)的验证与 $\cot\alpha$ 、 $\sin i$ 的修正

对实验使用的水槽, $\cot\alpha$ 与 $\sin i$ 所设定的理论值分别为 1 和 0。但由于做工问题等,其值会出现偏差,需用如下办法修正。

a. 保持激光入射角不变,将已知浓度的甘油溶液注入水槽,线激光经过水槽会产生偏移量,记录该浓度甘油溶液的折射率和激光偏移量。

b. 改变甘油溶液的浓度,重复实验步骤 a。

c. 得到的多组折射率和偏移量的对应关系如表 4,代入式(19),拟合得到: $\sin i = 0.01075$, $\cot\alpha = 1.02022$ 。拟合曲线如图 15。

表 4 不同浓度甘油溶液对应折射率及偏移量

u mol/L	N	$y(m)$
0	1.3330	0.1100
4.0	1.3744	0.1365
4.5	1.3794	0.1400
5.0	1.3865	0.1440
5.5	1.3897	0.1490
6.0	1.3940	0.1475
6.5	1.3975	0.1600
7.0	1.4060	0.1650

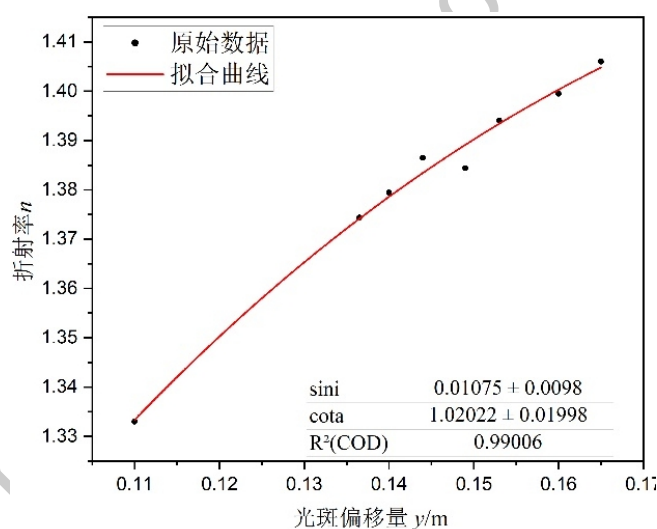


图 16 光斑偏移量与折射率关系

5.3 经折射后光斑分布

由于纯水和甘油溶液存在折射率差，在扩散作用下，尚未被渗透水的甘油区域和尚未被渗透甘油的纯水区域之间将形成水-甘油溶液的混合区，并出现折射率的渐变，光斑变化趋势如图 17 所示。

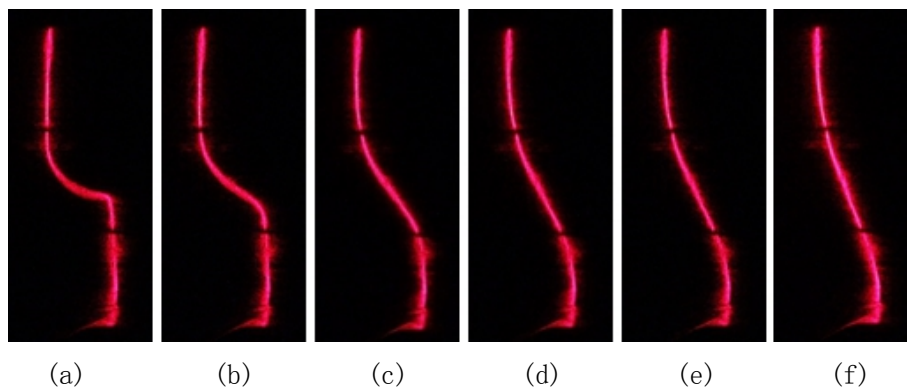


图 17 不同时刻的激光光斑

(从(a)至(f)扩散时间 t 依次为 6202s、21431s、74640s、146336s、173753s、265801s)

经过足够长的时间后，水槽内各区域的溶液浓度趋于一致，光斑呈直线状。由原理可知，每个取样时间点均可算出扩散系数 D ，因此实际测量中对开始扩散后的一段时间的光斑图像等间隔取样，计算后求平均即可。

5.4 求解扩散系数

测量时，在 $t > 22h$ 后进行采样，采样周期约为 $0.5h$ ，每次采样拍摄 3 张照片。由于水槽中远离边界的位置更好地满足边界条件 (5)，因此仅取式 (9) 中 $z \in [-0.0075m, 0.0075m]$ 的部分进行拟合。对 125 个时刻算出的扩散系数求平均，得到 5.5mol/L 甘油溶液的扩散系数 $\bar{D} = 7.47 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ，标准差 $s = 7.12 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 。

随机抽样十个时刻的扩散系数测量结果与式 (18) 线性拟合优度 R^2 如表 5，某三个时刻的线性拟合图像如图 17(a) (c) (e)，对应的玻尔兹曼函数拟合图像如图 17(b) (d) (f)。从表 5 可知，浓度因子 X 与水槽位置 z 的拟合优度 R^2 均接近 1，反映实验结果时间一致性强。

表 5 不同时刻扩散系数测量结果

扩散时间 t/s	扩散系数 $D/\text{m}^2\text{s}^{-1}$	拟合优度 R^2	扩散时间 t/s	扩散系数 $D/\text{m}^2\text{s}^{-1}$	拟合优度 R^2
82974	7.52×10^{-10}	0.9994	167735	7.41×10^{-10}	0.9998
93766	7.45×10^{-10}	0.9995	178421	7.60×10^{-10}	0.9998
103349	7.47×10^{-10}	0.9996	187839	7.46×10^{-10}	0.9999
146336	7.41×10^{-10}	0.9998	193371	7.48×10^{-10}	0.9999
156133	7.36×10^{-10}	0.9998	261063	7.46×10^{-10}	0.9999

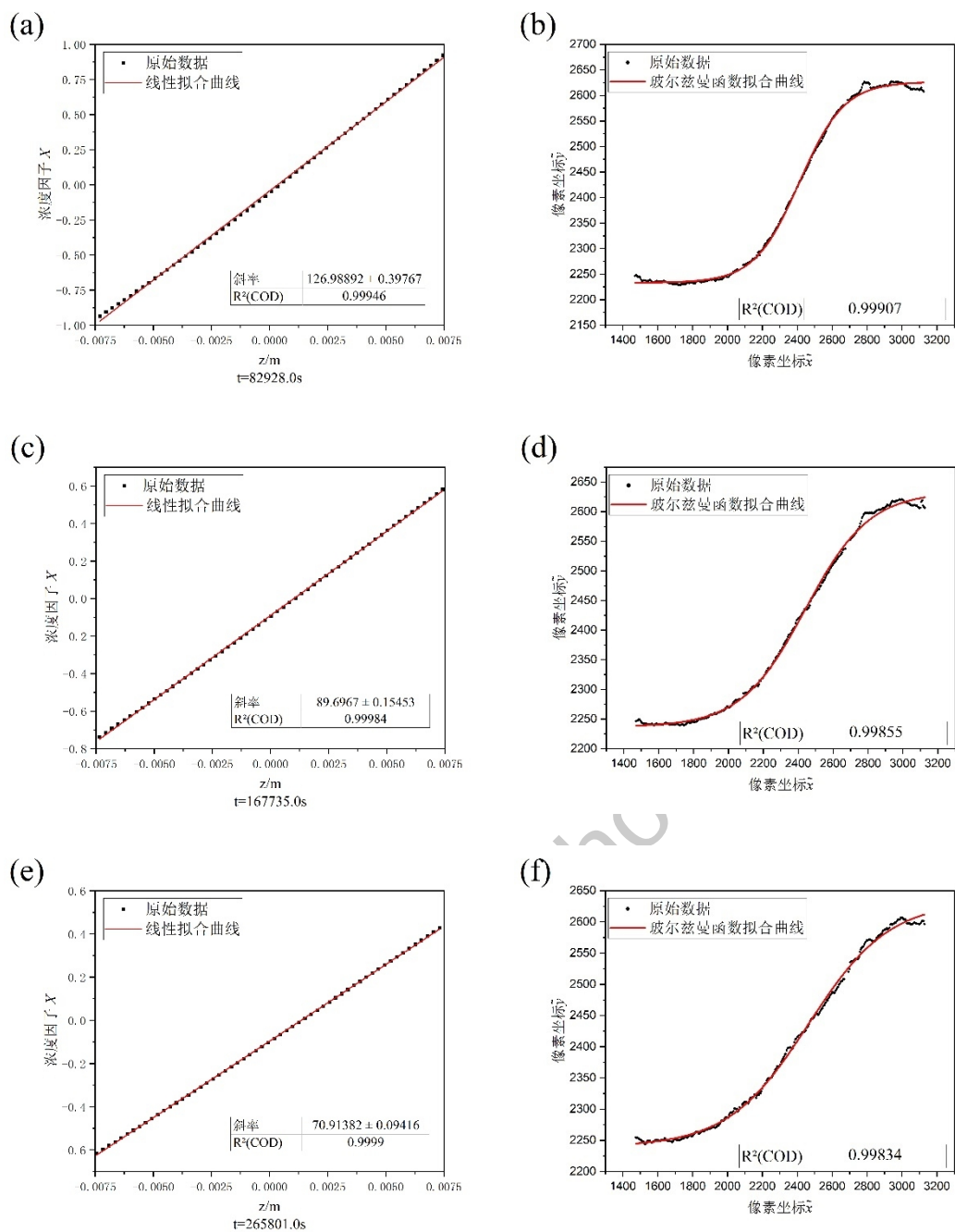


图 18 不同时刻下浓度因子与水槽位置关系及玻尔兹曼函数拟合曲线
((a) (d) 扩散时间 $t=82928s$, (b) (e) 扩散时间 $t=167735s$, (c) (f) 扩散时间 $t=265801s$)

第六章 总结与展望

6.1 总结

针对液体扩散过程中扩散系数测量存在难以同时满足可视化监测与高精度测量的局限,本文提出一种基于直角三角水槽的液体扩散系数测量方法,利用高分辨率相机与图像处理技术准确测量激光经过正进行液体扩散的直角三角水槽后的光斑偏移量,结合折射率与浓度的线性关系和 Fick 定律求出液体的等效互扩散系数。实验中以 5.5mol/L 甘油溶液为对象,测定其扩散系数 $\bar{D} = (7.47 \pm 0.08) \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, 对应变异系数为 0.95%。可见,本方法在不同时刻的测量一致性高,具有良好的信度。

由于本方法使用了线激光入射正发生液体扩散的直角三角水槽,所以将扩散过程利用光斑的折射变形进行了可视化展示,同时降低了激光-水槽间的对准要求。理论上,还可以改变线激光射入水槽的角度拓展折射率测量的范围,具有良好的鲁棒性。

6.2 展望

在本文的工作中,还有一些地方可以改进,可为两个方面:

1) 实验过程中,可以使用粘度更小的液体,例如蔗糖溶液或者 NaCl 溶液,替换甘油作为待测对象,减少测量时间。同时,由于粘度系数更小的溶液,在将溶液推入直角水槽时,可能产生涡旋。为克服涡旋的影响,可以考虑加入限流栅的或者使用慢速丝杆推动等方式限制注入待测溶液的流速。

2) 理论推导上,可以考虑加入重力作用对扩散过程的影响,使得物理模型更严谨,更接近实验的真实情况。

参考文献

- [1] Grank J. *The Mathematics of Diffusion*[M]. 2nd ed. Oxford: Oxford University Press, 1975:2-26.
- [2] Jost W. *Diffusion in solids, liquids, gases*[M]. Pittsburgh: Academic Press, 1960.
- [3] 侯镜德. 用气相色谱法测定气体扩散系数[J]. 石油化工, 1983, 12 (6) :43-46.
- [4] 马友光, 朱春英, 何明霞, 明宏伟, 宓磊. 氨基酸在水溶液中扩散系数的实验研究[J]. 激光技术, 2005, 29 (2) : 145-147.
- [5] 刘耘畦, 马沛生. 青霉素钾在水溶液中扩散系数的测定[J]. 化学工业与工程, 1998 , 15 (3) :6-9.
- [6] 王豫, 马玉明. 用渗碳法提高 3Cr2W8v 钢的耐磨性[J]. 安徽工业大学学报(自科版), 1989 , 6(2) :59-69.
- [7] Zhang S Y, Bao S L, Kang X J, Gao S 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 1 (in Chinese) [张首誉, 包尚联, 亢孝俭, 高嵩 2013 物理学报 **62** 1]
- [8] Radi Z, Lábár J L, Barna P B 1998 *Applied Physics Letters* **73** 3220
- [9] Wang Z Z, Wang N, Yao W J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 7431 (in Chinese) [王振中, 王楠, 姚文静 2013 物理学报 **59** 7431]
- [10] Cussler E L. *Diffusion-Mass transfer in fluid systems*[M]. Cambridge: Cambridge University press, 1997, 1-26.
- [11] 刘爱贤, 刘鹏, 孙强, 廖志新, 郭绪强. 二氧化碳在水中扩散系数的实验测定和计算[J]. 石油化工高等学校学报, 2012 , 25 (6) :5-9.
- [12] Rashidnia N, Balasubramaniam R 2002 *Appl Opt* **41** 1337
- [13] Rashidnia N, Balasubramaniam R 2004 *Experiments in Fluids* **36** 619
- [14] D'Errico G, Ortona O, Capuano F, Vitagliano V 2004 *Journal of Chemical & Engineering Data* **49** 1665
- [15] Grossmann T, Winkelmann J 2005 *Journal of Chemical & Engineering Data* **50** 1396
- [16] N. Rashidnia, R. Balasubramaniam, J. Kuang, P. Petitjeans, T. Maxworthy 2001 *International Journal of Thermophysics* **22**, 547
- [17] Barnard A J, Ahlborn B 1975 *American Journal of Physics* **43** 573
- [18] He J T, Zhang W L 1987 *Journal of Zhengzhou University (Natural Science)* **60** (in Chinese) [何金田, 张万里 1987 郑州大学学报(自然科学版) 60]
- [19] Sun L, Du C, Li Q, Pu X 2016 *Applied optics. Optical technology and biomedical optics* **55** 2011
- [20] Li Q, Pu X Y 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 185 (in Chinese) [李强, 普小云 2013 物理学报 **62** 185]
- [21] Meng W D, Sun L C, Zhai Y, Yang R F, Pu X Y 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 155 (in Chinese) [孟伟东, 孙丽存, 翟影, 杨瑞芬, 普小云 2015 物理学报 **64** 155]
- [22] R. L. Robinson, Jr., W. C. Edmister, F. A. L. Dullien 1965 *J. Phys. Chem.* **69** 258

- [23] Wang D M 2007 M.S. Thesis (Tianjin: Tianjin University) (in Chinese) [王冬梅 2007 硕士学位论文 (天津: 天津大学)]
- [24] He M G, Zhang S, Zhang Y, Peng S G 2015 *Optics Express* **23** 10884
- [25] Zhang S, He M, Zhang Y, Peng S, He X 2015 *Appl Opt* **54** 9127
- [26] Callendar R, Leaist D G 2006 *Journal of Solution Chemistry* **35** 353
- [27] Yang X.N., Coelho L.A.F., Matthews M.A., Near-Critical Behavior of Mutual Diffusion for Five Solutes in Supercritical Carbon Dioxide, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2000, 39(8): 3059~3068
- [28] H. Kragh 2018 *Substantia* **2** J. CRANK 1975 *The Mathematics of Diffusion* (Oxford: Oxford University Press) p11-15

团队介绍

赵振杰

广州市第六中学高一（5）班学生

勇于探索未知事物，具有高昂的求知热情，善于发现问题并进行进一步的研究，同时可以运用多种科学的思维方法辅助思考，最终解决问题。并基于此多次为实验提供颇具建设性的改进意见。在指导老师的帮助下，逐渐克服了实验操作不熟练的困难，最终成功地完成了实验，是主要的实验完成人，负责溶液配制、光路搭建和程序编写。

吕子禾

广州市第六中学高一（3）班学生

善于发散思维方向以为问题的解决提供新的思路。对部分实验操作具有一定的基础，积极参与了现场实验，主要承担数据采集、处理与分析。

吕思翰

广州市第六中学高二（1）班学生

具有良好的科学研究基础与素养，为本次实验选定了进行的方向与基本思路，在理论推导方面发挥了重要作用。

在本次研究中主要负责文献调研，物理建模、论文的撰写与修改。

指导老师

璩斌老师

广州市第六中学数学科老师，正高级教师。

研究方向：数学建模。

王嘉辉博士

广州市第六中学校外科技长聘指导老师，物理学博士。

研究方向：物理学，光学工程。

2021 S.-T. Yau High School Science Award

致谢

本文是在广州市第六中学璩斌老师的指导下完成的，从项目的选择、目标的确定、项目组的搭建，到数学物理模型的分析、论文的整理和撰写，璩老师都给予了详细的指导，让我们初步掌握了采用数学模型来分析物理现象的方法。在此表示最衷心的感谢，并祝愿璩老师桃李满天下，指导的学生越来越优秀，做出更大的成绩。

我们的指导老师王嘉辉老师也参与指导我们，他在繁重的科研教学之余抽出时间，不厌其烦地为我们解答各种疑难问题与悉心地指导。在此对王老师表示最诚挚的感谢，并祝愿他们在科研上取得丰硕的成果。

在本项目的研发和论文撰写过程中，我们的父母提供了良好的后勤保障工作。在此我们衷心感谢父母的付出，并将加倍努力不辜负他们的期望。