

© 1991 г. Э. К. Кондрашов

ВСТРЕЧНАЯ ДИФФУЗИЯ H_2O И D_2O

ЧЕРЕЗ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНУЮ ПЛЕНКУ

Определяли встречные потоки H_2O и D_2O через ПЭТФ-пленку с использованием ячейки специальной конструкции. Наряду с H_2O использовали 10- и 20%-ные растворы сахара в воде, что обеспечивало создание высокого осмотического давления в ячейке. Содержание H_2O и D_2O в ячейках определяли с помощью масс-спектрометра «Bendix MX-1302», а химические потенциалы определяли как энергию Гиббса расчетным путем. Несмотря на существование осмотического давления, поток H_2O существенно превысил встречный поток D_2O . Полученный результат объясняется влиянием магнитного изотопного эффекта.

Ранее влияние магнитного изотопного эффекта на диффузию через полимерные пленки оценивали с использованием паров H_2O и D_2O [1, 2]. Оценка влияния магнитного изотопного эффекта на диффузию H_2O и D_2O , находящихся в жидком состоянии, осуществляли с использованием ячейки, показанной на рисунке.

В ячейке достигнуто высокое значение отношения площади контакта с H_2O и D_2O к объему H_2O и D_2O , которое составило 2,5 ($S=38 \text{ см}^2$, $V=15 \text{ см}^3$), благодаря чему относительные объемы продиффундировавших веществ были значительными.

При разделении пленкой, проницаемой для молекул воды, двух объемов одним из которых является вода, а другим — раствор сахара в воде, создается осмотическое давление порядка 30 атм [3, с. 689]. В результате вода должна передавливаться в раствор с сахаром для уменьшения градиента химического потенциала в системе, что находится в полном соответствии с термодинамической теорией диффузии.

Исходя из неизбежности протекания этого процесса и были загружены ячейки. Фактически были получены встречные потоки, приведенные в таблице.

Встречные потоки H_2O и D_2O через ПЭТФ-пленку
(Толщина пленки 20 мкм, время 90 сут, температура $20 \pm 2^\circ$)

Ячейка	Среда в левой кювете ячейки *	$\frac{Q_{H_2O}}{Q_{D_2O}}$		$\frac{Q_{H_2O}}{Q_{D_2O}}$
		Q_{H_2O} $\text{см}^3/\text{м}^2\cdot\text{сут}$	Q_{D_2O}	
1	H_2O	6,57	1,41	4,66
2	$H_2O + 10 \text{ вес. \% сахар}$	10,85	1,64	6,6
3	$H_2O + 20 \text{ вес. \% сахар}$	12,46	1,31	9,5

* Среда в правой кювете ячейки D_2O .

Потоки были определены с помощью масс-спектрометра «Bendix MX-1302» по содержанию H_2O , HDO и D_2O в кюветах; при этом учитывали реакцию $H_2O + D_2O \rightleftharpoons 2HDO$ (константа равновесия K_p имела значения от 3 до 3,9). Как видно из рисунка, использовали кюветы открытого типа и необходимый уровень воды в загрузочном отверстии поддерживали добавлением H_2O в левую кювету.

Химический потенциал, определенный как энергия Гиббса, раствора сахара в H_2O для ячейки 2 составлял $12,14 \text{ кДж}/\text{см}^3$ [4, с. 545, 546]. Через 90 сут с учетом H_2O , продиффундировавшей в другую кювету — $11,3 \text{ кДж}/\text{см}^3$. Химический потенциал смеси H_2O и D_2O в правой кювете для ячейки 2 составил $12,14 \text{ кДж}/\text{см}^3$ в исходном состоянии и $12,475 \text{ кДж}/\text{см}^3$ через 90 сут.

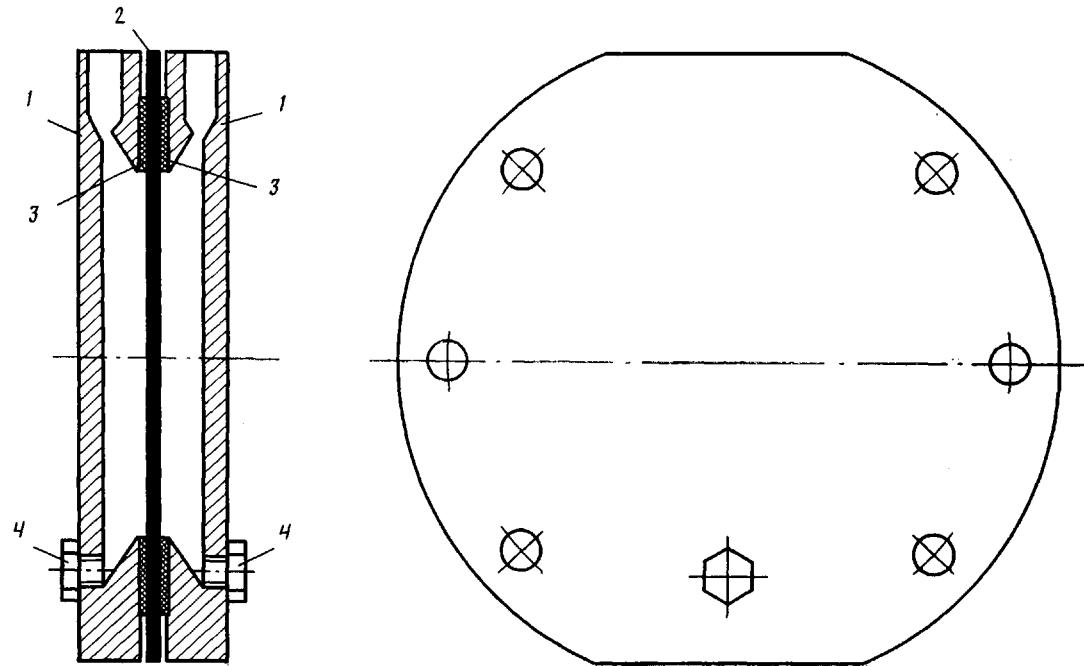


Схема экспериментальной установки: 1 – кювета, 2 – пленка, 3 – уплотнение из резины, 4 – заглушка сливного отверстия

Таким образом, если в исходном состоянии ячейка 2 представляла систему, находящуюся в механическом, тепловом и химическом равновесии, то через определенное время было нарушено как механическое (компенсировалось добавлением H_2O), так и химическое равновесие системы ($\Delta\mu$ через 90 сут составило 1,175 кДж/см³). Еще больше изменилось $\Delta\mu$ для ячейки 3 (2,76 кДж/см³).

Полученные результаты являются аномальными, причем единственным отличием проведенного эксперимента от хорошо изученного осмотического процесса является различие значений ядерных магнитных моментов у атомов H и D диффундирующих веществ и полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кондрашов Э. К., Рябых Л. И. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 11. С. 837.
2. Кондрашов Э. К. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 8. С. 634.
3. Нейн Г. Ф. Технология органических покрытий. Т. 2. Л. 1963. 776 с.
4. Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. М., 1975. 584 с.

Научно-производственное
объединение «ВИАМ»

Поступила в редакцию
05.11.90