

2.2.1.

Исследование взаимной диффузии газов.

Семёнов Андрей Б02-016

8 апреля 2021г.

### Цель работы:

1. Регистрация зависимости концентрации гелия в воздухе от времени с помощью датчиков теплопроводности при разных начальных давлениях смеси газов
2. Определение коэффициента диффузии по результатам измерений

### В работе используются:

- измерительная установка
- форвакуумный насос
- баллон с газом (гелий)
- манометр
- источник питания
- магазин сопротивлений
- гальванометр
- программа по дополнительному описанию эксперимента

## 1 Теоретические сведения

1. *Диффузия* — самопроизвольное перемешивание молекул, происходящее вследствие их хаотичного теплового движения. При перемешивании молекул разного сорта говорят о *взаимной* (или *концентрационной*) диффузии.

В системе, состоящей из двух компонентов, плотность потока вещества в результате взаимной диффузии описывается законом Фика:

$$j_a = -D_{ab} \frac{\partial n_a}{\partial x}, j_b = -D_{ba} \frac{\partial n_b}{\partial x},$$

где  $D_{ab} = D_{ba} = D$  - коэффициент взаимной диффузии компонентов,  $j_a, j_b$  = плотности потока частиц соответствующего сорта (количество частиц, пересекающих единичную площадку в единицу времени).

В работе исследуется диффузия примеси лёгкого газа (гелия) на фоне воздуха, поэтому концентрация воздуха в опыте значительно больше концентрации гелия, и её относительное изменение незначительно. В процессе работы будет описываться только диффузия примеси гелия на стационарном фоне воздуха.

2. Проведём теоретическую оценку величины коэффициента взаимной диффузии. В работе мала концентрация гелия, более того, масса атомов гелия много меньше массы молекул, составляющих воздух. При таких условиях перемешивание газов в эксперимента можно рассматривать как диффузию гелия на стационарном фоне воздуха. Тогда коэффициент диффузии приблизительно равен

$$D = \frac{1}{3} \lambda \bar{v},$$

где  $\lambda$  - длина свободного пробега частиц гелия,  $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$  - их средняя тепловая скорость. В общем случае необходимо считать  $\lambda = \frac{1}{n_{\Sigma}\sigma}$ , где  $n_{\Sigma} = n_{He} + n_B = \frac{P_{\Sigma}}{kT}$  - полная концентрация частиц,  $\sigma$  - среднее сечение столкновения частиц гелия с воздухом. Также  $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi \mu}}$  - средняя относительная. Таким образом, теоретическая оценка предполагает, что коэффициент диффузии не зависит от пропорция элементов, а обратно пропорционален давлению  $D \propto \frac{1}{P_{\Sigma}}$ .

3. Рассмотрим процесс выравнивания концентрации в установке, она зависит от координат и времени во всей установке. Объём соединительной трубки мал по сравнению с объёмами сосудов. Поэтому концентрации газов можно считать постоянной по всему объёму сосудов; считаем, что процесс выравнивания происходит только за счёт диффузии в трубке и является стационарным (так как считаем стационарным поток частиц). Величина этого стационарного потока  $J = -DS \frac{\partial n}{\partial x}$ , и он одинаковый во всём сечении трубки, тогда  $n(x)$  - линейная функция координаты и  $\frac{dn}{dx} = \frac{\Delta n}{l}$  ( $l$  - длина трубки), получаем

$$J = -DS \frac{n_1 - n_2}{l}.$$

Предположим, что установился линейный профиль концентрации и полученное соотношение справедливо в любой момент времени. Получаем квазистационарное приближение зависимости концентраций  $n_1$  и  $n_2$  от времени.

4. Через  $\Delta n_1$  и  $\Delta n_2$  обозначим изменения концентрации в объёмах  $V_1$  и  $V_2$  за время  $\Delta t$ . Тогда  $V_1 \Delta n_1$  - изменение количества компонента в объёме  $V_1$ , а  $V_2 \Delta n_2$  - изменение количества этого компонента в объёме  $V_2$ . По закону сохранения вещества следует, что  $V_1 \Delta n_1 + V_2 \Delta n_2 = const$ , поэтому  $V_1 \Delta n_1 = -V_2 \Delta n_2$ . Эти изменения происходят вследствие диффузии, поэтому

$$V_1 \Delta n_1 = -V_2 \Delta n_2 = J \Delta t = -DS \frac{n_1 - n_2}{l} \Delta t$$

Делим равенство на  $\Delta t$

$$V_1 \frac{dn_1}{dt} = -DS \frac{n_1 - n_2}{l}, \quad V_2 \frac{dn_2}{dt} = -DS \frac{n_1 - n_2}{l}$$

Делим первое уравнение на  $V_1$ , второе на  $V_2$ , вычтем равенства друг из друга:

$$\frac{dn_1}{dt} - \frac{dn_2}{dt} = -\frac{n_1 - n_2}{l} DS \left( \frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right).$$

Введём новую переменную  $\Delta n = n_1 - n_2$ , проинтегрируем уравнение, получим

$$\Delta n = \Delta n_0 \cdot e^{-t/\tau},$$

где  $\Delta n_0$  - разность концентраций примеси в начальный момент времени, а

$$\tau = \frac{V_1 V_2}{V_1 + V_2} \frac{l}{SD}.$$

Видим, что разность концентраций убывает по экспоненциальному закону и тем быстрее, чем меньше  $\tau$  - величина, определяемая геометрическими параметрами установки и величиной коэффициента диффузии.

5. Для проверки применимости квазистационарного течения убедимся, что время  $\tau$  много больше характерного времени диффузии одной частицы вдоль трубки длиной  $l$ :  $t_{diff} \sim \frac{l^2}{D} \ll \tau$ .
6. Для измерения концентраций применяются датчики теплопроводности  $D_1$  и  $D_2$  (см. рис. 1) и используется зависимость теплопроводности газовой смеси от её состава. Тонкая проволока радиуса  $r$ , протянутая вдоль оси цилиндра радиуса  $R$ , нагревается током. Тепло от проволоки к стенке цилиндра передаётся главным образом вследствие теплопроводности газа, находящегося внутри цилиндра. Количество тепла переданного стенке цилиндра в единицу времени, определяется по формуле

$$Q = \kappa \frac{2\pi L}{\ln(R/r)} (T_1 - T_2),$$

где  $\kappa$  - теплопроводность,  $L$  - длина нити,  $T_1, T_2$  - температуры проволоочки и стенки. При  $Q = const$  температура проволоки и её сопротивление определяются теплопроводностью газа и, следовательно, его составом. Для измерения разности концентраций газов используется мостовая схема, представленная на рис. 2 (см. пункт 4).

7. В процессе диффузии разность концентраций убывает по экспоненциальному закону. По тому же закону изменяются во времени показания гальванометра:

$$U = U_0 \cdot e^{-t/\tau}$$

Измеряя экспериментально зависимость  $U(t)$ , можно получить характерное время процесса  $\tau$ , откуда определить коэффициент диффузии  $D$ .

## 2 Экспериментальная установка

1. Общий вид конструкции установки приведён на рис. 1. Установка состоит из двух сосудов  $V_1$  и  $V_2$ , соединённых краном  $K_3$ , форвакуумного насоса Ф.Н. с выключателем Т, манометра М и системы напуска гелия, состоящей из кранов  $K_6, K'_6, K_7$ . Кран  $K_5$  позволяет соединять форвакуумный насос либо с установкой, либо с атмосферой. Сосуды  $V_1$  и  $V_2$  соединены трубкой длины  $l$  и сечения  $S$ . Сосуды заполнены смесью двух газов при одинаковом давлении, но с различной концентрацией компонентов. Вследствие взаимной диффузии концентрации каждого из компонентов с течением времени выравниваются. Между форвакуумным насосом и краном  $K_5$  вставлен предохранительный баллон, защищающий кран и установку при неправильной её эксплуатации от попадания форвакуумного масла из насоса. Сосуды  $V_1$  и  $V_2$  можно соединять как с системой напуска гелия, так и с форвакуумным насосом. Для этого служат краны  $K_1, K_2, K_4, K_5$ . Манометр М регистрирует давление газа, до которого заполняют тот или иной сосуды. Кран  $K_4$  изолирует форвакуумный насос от установки. Для подачи воздуха в установку служит кран  $K_5$ . Дополнительный кран  $K'_6$  служит для вакуумной изоляции установки от системы подачи гелия. Краны  $K_4, K_5, K'_6$  обладают повышенной вакуумплотностью и хорошо изолируют установку от протечек.
2. Для измерения разности концентраций газов используется мостовая схема, представленная на рисунке 2.  
Здесь  $D_1, D_2$  - датчики теплопроводности, расположенные в сосудах  $V_1$  и  $V_2$ . Сопротивления  $R_1, R_2, R$  служат для установки прибора на нуль (балансировка моста). В одну из диагоналей моста включен гальванометр, к другой подключается небольшое

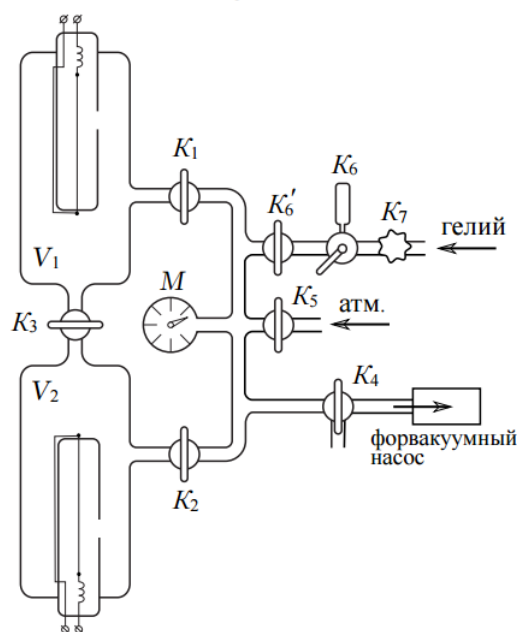


Рис. 1: Установка для исследования взаимной диффузии газов

постоянное напряжение. Сопротивления  $R_1$  и  $R_2$  спарены (их подвижные контакты находятся на общей оси) и изменяются одновременно при повороте ручки грубой регулировки. Точная балансировка выполняется потенциометром  $R$ . Балансировку необходимо проводить перед каждым экспериментом заново: при этом установка заполняется чистым газом (воздухом без гелия) при давлении, близком «рабочему» (при котором затем будут проводиться измерения).

Мост балансируется при заполнении сосудов (и датчиков) одной и той же смесью. При заполнении сосудов смесями различного состава возникает «разбаланс» моста. При незначительном различии в составах смесей показания гальванометра, подсоединённого к диагонали моста, будут пропорциональны разности концентраций смеси:  $U \propto \Delta\kappa \propto \Delta n$

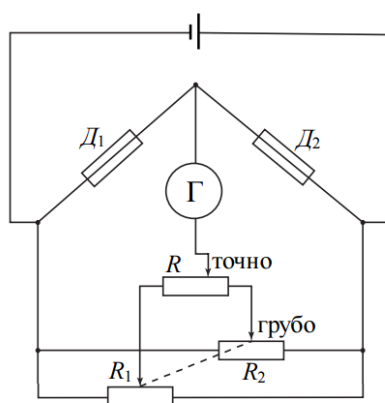


Рис. 2: Мостовая схема с датчиками теплопроводности для измерения разности концентраций газов

3. Гелий содержится в баллоне (не изображен на рис. 1) под давлением, превышающим атмосферное. Для предотвращения избыточного расхода гелия и его неконтролируемого проникновения в установку предусмотрен металлический кран ( $K_7$ ), отделяющий

её от баллона с гелием. Его открывают только на время непосредственного заполнения установки гелием, остальное время он должен быть закрыт. Для подачи малых порций гелия предусмотрен двухходовый кран с дозатором (рис. 4). При повороте рычажка Р в положение I гелий в небольшом количестве поступает в дозатор (если открыт  $K_7$ ), а при повороте Р в положение II порция из дозатора поступает в установку.

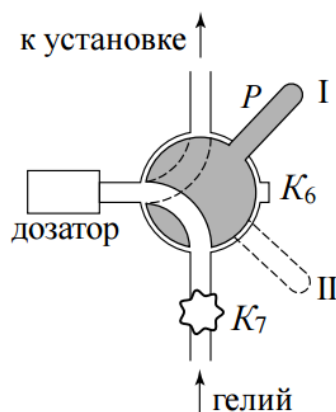


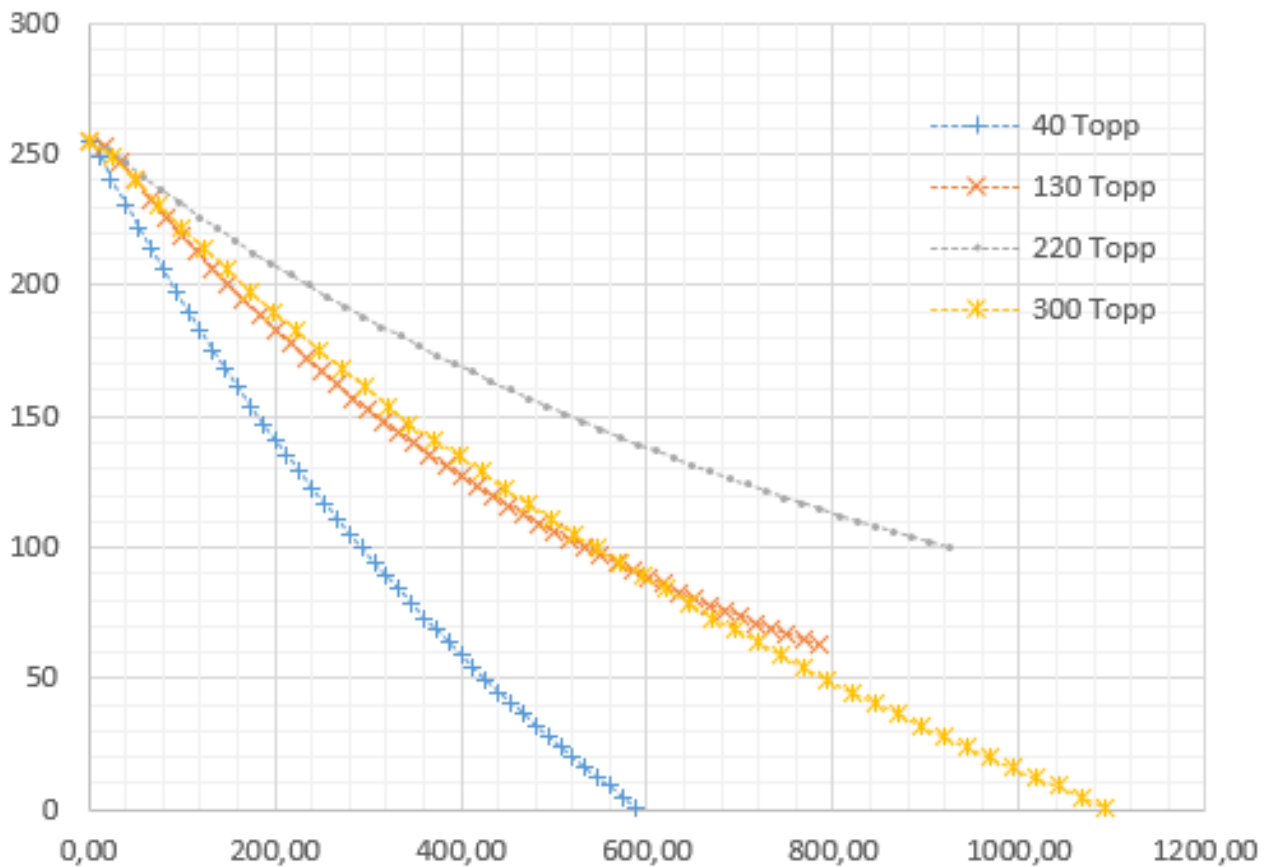
Рис. 3: Кран  $K_6$

### 3 Выполнение работы

1. Изучим схему установки и инструкции по откачке воздуха, напуске гелия и откачке воздуха для конкретной установки. Ознакомимся с расчётной программой, используемой для считывания данных с датчиков теплопроводности.
2. Включим питание датчиков теплопроводности и измерительного моста. Убедимся, что краны подачи гелия  $K_7, K'_6$  плотно закрыты. Откачаем установку до давления  $\sim 0,1$  Торр. Для этого
  - закроем краны  $K_4, K_5, K'_6$ ;
  - включим насос тумблером (расположен на насосе) и дадим ему откачать собственный объём ( $\sim 3-5$  с);
  - откроем кран  $K_4$ , соединив с его помощью насос и установку;
  - спустя 3-5 минут остановим откачку: отделим насос от установки краном  $K_4$ ;
  - выключим насос тумблером (насос снабжен встроенным обратным клапаном, препятствующим выбросу масла после остановки, поэтому соединять насос с атмосферой необходимости нет)
3. Сбалансируем измерительный мост при предполагаемом «рабочем» давлении (суммарном давлении смеси в эксперименте). В качестве начального рабочего давления возьмем  $P_{\Sigma} \sim 40$  торр. Для этого
  - подадим воздух краном  $K_5$  непосредственно из атмосферы
  - изолируем рабочие объёмы кранами  $K_1, K_2$  ( $K_3$  открыт)

- сбалансируем измерительный мост так, чтобы показания вольтметра флуктуировали в среднем около нулевого значения. Используем последовательно ручки регулировки «грубо», затем «точно». По достижении баланса переключатели моста установим на максимум. Диапазон измерений гальванометра переведём на 10мкА. После балансировки и до окончания измерений при данном  $P_{\Sigma}$  положения ручек регулировки не меняются
4. Заполним установку рабочей смесью: в сосуде  $V_1$  находится воздух, а в сосуде  $V_2$  - смесь воздуха с гелием. Давление должно быть одинаковым и равным рабочему давлению  $P_{\Sigma}$ . Заполнение производится в следующем порядке:
- откачаем всю установку до  $\sim 0,1$  Торр
  - изолируем объём  $V_1$ , закрыв краны  $K_1$  и  $K_3$  (туда не должен попасть гелий!). После этого остановим откачку
  - напустим в установку гелий до давления  $P_{He} = 0,1P_{\Sigma}$ . Избыточное количество гелия при необходимости откачаем насосом. После этого изолируйте объём  $V_2$  (краном  $K_2$ ).
  - перекроем подачу гелия (кран  $K_7$ ) и откачаем гелий из всех патрубков. После чего остановим откачку.
  - присоединим объём  $V_1$  к установке (кран  $K_1$ ) и заполним всю установку, исключая объём  $V_2$ , воздухом (без гелия) до несколько избыточного по сравнению с рабочим давлением ( $\sim 1,5P_{\Sigma}$  в зависимости от соотношения объёмов патрубков и сосудов).
  - уравниваем давление в сосудах  $V_1$  и  $V_2$ , направив поток воздуха с избыточным давлением в сосуд с гелием. Для этого откроем кран  $K_2$  при уже открытом  $K_1$  (кран  $K_3$  всё ещё закрыт!) Поскольку газ при адиабатическом расширении остывает, необходимо держать краны  $K_1$  и  $K_2$  открытыми в течение некоторого времени (30–60 с), чтобы дать давлениям выравняться при одинаковых температурах. Это время не должно быть слишком велико, чтобы диффузия гелия по патрубкам не привела к искажению приготовленного состояния.
  - запишем точное значение установившегося рабочего давления  $P_{\Sigma}$ . Изолируем объёмы  $V_1$  и  $V_2$ , перекрыв краны  $K_1$  и  $K_2$ . Система должна быть готова к измерениям.
5. Процесс диффузии начнётся после открывания крана  $K_3$ . Приготовим компьютерную программу по дополнительному описанию. Откроем  $K_3$  и измерим, как меняются показания вольтметра с течением времени  $U(t)$ . Измерение будем продолжать до тех пор, пока напряжение не упадет хотя бы на 30–50%
6. Повторим измерения пп. 2–6 при различных значениях рабочего давления в диапазоне 40–300 торр. Результаты измерений, снятые с компьютера, занесём в таблицу 1
7. Построим графики зависимостей непосредственно изменений показания вольтметра от времени. Чётко прослеживается экспоненциальная зависимость, что предсказывается теорией
8. Построим графики зависимостей показаний вольтметра от времени в логарифмическом масштабе. Теория предсказывает, что характер зависимости - обратная пропорциональность, модуль углового коэффициента уменьшается с повышением давления.

Рис. 4: Зависимость показаний вольтметра от времени при разных значениях давления



Однако мы видим, что при давлении 300 Торр зависимость явно не соблюдается. Поэтому при дальнейших расчётах мы не будем учитывать этот эксперимент

9. Погрешность измерения коэффициента диффузии определим по методу наименьших квадратов:

$$\sigma_k = \frac{1}{\sqrt{n}} \sqrt{\frac{\langle \ln U^2 \rangle - \langle \ln U \rangle^2}{\langle t^2 \rangle - \langle t \rangle^2} - k^2}$$

Коэффициент диффузии рассчитывается по формуле  $D = -\frac{kVL}{2S}$ , его ошибка будет составлять  $\sigma_D = D \sqrt{(\frac{\sigma_V}{V})^2 + (\frac{\sigma_k}{k})^2 + (\frac{\sigma_{L/S}}{L/S})^2}$

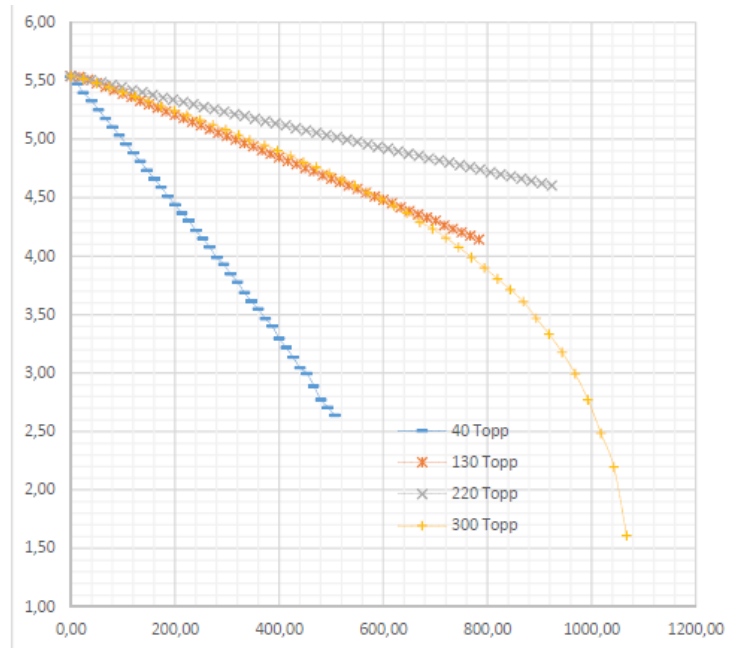
10. Построим графики зависимости коэффициента диффузии от величины, обратной давлению, по двум сериям значений: рассчитанным экспериментально и определённым с помощью компьютера, отметим пределы погрешностей. Видно, что если не учитывать точку при 300 Торр, прослеживается обратная зависимость коэффициента диффузии от давления

$$D_{a_1} = 0.378 \text{ cm}^2/\text{c} - \text{значения по расчётам}$$

$$D_{a_2} = 0.454 \text{ cm}^2/\text{c} - \text{значения по расчётам с учётом максимальной возможной погрешности}$$



Рис. 5: Зависимость натурального логарифма показаний вольтметра от времени при разных значениях давления (все значения)



Сравним полученные значения с табличными. При температуре 273 К значение коэффициента диффузии примеси гелия в воздухе составляет  $0.66 \text{ cm}^2/\text{с}$ . Максимально приближенное к этому значение при расчётах с учётом максимальной возможной погрешности. Значения по компьютеру, по расчётам и по теории совпали по порядку величины, но не совпадают в пределах допустимой погрешности.

11. Оценим длину свободного пробега молекулы по формуле

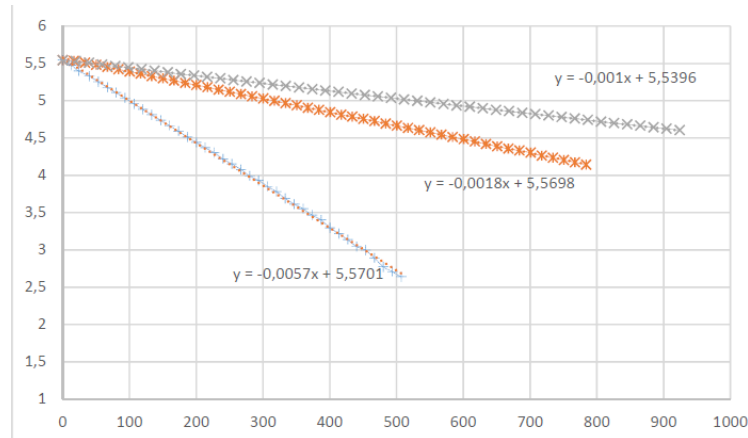
$$\lambda = \frac{3D}{\bar{v}} \sqrt{\frac{\pi \mu}{8RT}} = 235.3 \text{ нм}$$

При нормальных условиях табличное значение для длины свободного пробега молекулы гелия равно 180 нм. Экспериментальное и теоретическое значения совпали по порядку величины.

Наконец, оценим эффективное сечение столкновений атомов гелия с частицами воздуха при температуре 299 К и давлении  $10^5 \text{ Па}$ :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda n} = \frac{kT}{\lambda P} = 1.6 * 10^{-17} \text{ м}^2$$

Рис. 6: Зависимость натурального логарифма показаний вольтметра от времени при разных значениях давления (без значений при 300 Торр)



## 4 Выводы

В ходе работы было экспериментально определено значение коэффициента диффузии для примеси гелия в воздухе. Был проведён эксперимент, при котором измерялась зависимость показаний вольтметра, соединённого с датчиком, определяющим разность концентраций примеси и основного газа. Полученные значения зависимости коэффициента диффузии от давления были экстраполированы к прямой и экспериментально было получено значение коэффициента диффузии при атмосферном давлении. Определённое значение  $D_a = 0.378 \text{ cm}^2/\text{c}$  по порядку величины совпало с табличным  $D_{a_t} = 0.66 \text{ cm}^2/\text{c}$ . Также были оценены длина свободного пробега молекулы гелия при нормальных условиях ( $\lambda = 235.3 \text{ м}$ ) и эффективное сечение столкновений атомов гелия с частицами воздуха при температуре 299 К и давлении  $10^5 \text{ Па}$  ( $\sigma = 1.6 * 10^{-17} \text{ м}$ ).

Причины расхождения теории и эксперимента не могут быть точно описаны. Температура, при которой проводился эксперимент, была равна 299 К, табличные значения определены для температуры 273 К, причём при более высокой температуре значения оказались ниже, хотя теория предсказывает обратную зависимость: уравнение Эйнштейна для связи коэффициента диффузии и подвижности частицы:  $D = kT\mu$ , подвижность частицы также прямо пропорциональна значению температуры. Теоретически, с повышением температуры коэффициент диффузии должен повыситься, но он наоборот оказался ниже.

Рис. 7: Зависимость коэффициента диффузии от величины, обратной давлению. (без значения при 300 Торр)

