

Лабораторная работа

"Исследование взаимной диффузии газов"

Белов Михаил Б01-302

7 февраля 2024 г.

Аннотация:

Цель лабораторной работы:

Исследовать зависимость скорости взаимной диффузии двух газов от давления и пропорции компонентов.

Теоретические сведения:

Диффузией называют самопроизвольное взаимное проникновение веществ друг в друга, происходящее вследствие хаотичного теплового движения молекул. При перемешивании молекул разного сорта говорят о взаимной (или концентрационной) диффузии.

Диффузия в системе, состоящей из двух компонентов а и b (бинарная смесь), подчиняется закону Фика: плотности потока компонентов $j_{a,b}$ (количество частиц, пересекающих единичную площадку в единицу времени) пропорциональны градиентам их концентраций $\nabla_{n_{a,b}}$, что в одномерном случае можно записать как:

$$j_a = -D \cdot \frac{\delta n_a}{\delta x}, j_b = -D \cdot \frac{\delta n_b}{\delta x},$$

где D - коэффициент взаимной диффузии компонентов. Знак минус показывает что диффузия идёт в направлении выравнивания концентраций.

В данной работе исследуется взаимная диффузия гелия и воздуха. Давление P и температура T в условиях опыта предполагается неизменными:

$$P = (n_{He} + n_B)kT = const,$$

где n_{He} и n_B - концентрации газов. Поэтому для любых концентраций справедливо $\Delta n_B = -\Delta n_{He}$. Следовательно, достаточно ограничиться описанием диффузии одного из компонентов, например гелия n_{He} :

$$j_{He} = -D \cdot \frac{\delta n_{He}}{\delta x} \quad (1)$$

Теоретическая оценка коэффициента диффузии

В работе концентрация гелия мала. кроме того, атомы гелия значительно легче молекул, составляющих воздух ($\mu_{He} \ll \mu_{N_2}, \mu_{O_2}$). Значит и их средняя тепловая скорость велика по сравнению с остальными частицами. Поэтому перемешивание газов в работе можно приближенно описывать как диффузию примеси лёгких частиц He на практически стационарном фоне воздуха. Коэффициент диффузии в таком приближении равен

$$D = \frac{1}{3} \lambda \bar{v} \quad (2)$$

, где $v = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}$ - средняя тепловая скорость частиц примеси, $\lambda = \frac{1}{n_0 \cdot \sigma}$ - их длина свободного пробега, n_0 - концентрация рассеивающих центров(фона), σ - сечение столкновения частиц примеси с частицами фона.

В общем случае необходимо учитывать диффузию каждого из компонентов. Более подробное рассмотрение показывает, что для бинарной смеси формула (2) сохраняется, если:

1) под λ понимать величину $\lambda = \frac{1}{n_{\Sigma} \cdot \sigma}$, где $n_{\Sigma} = n_{He} + n_B = \frac{P}{kT}$ - полная концентрация частиц. 2) под \bar{v} понимать среднюю относительную скорость частиц разных газов. Таким образом, теория показывает, что коэффициент диффузии бинарной смеси обратно пропорционален давлению в системе, и не зависит от пропорций компонентов, что и предлагается проверить в работе экспериментально.

Схема эксперимента

Для исследования взаимной диффузии газов и измерения коэффициента взаимной диффузии D используется два сосуда объёмами V_1 и V_2 ($V_1 \approx V_2 = V$), соединенные трубкой длины L и сечения S . Предполагается, что сосуды заполнены смесью двух газов при одинаковом давлении, но с различной концентрацией компонентов.

Вследствие взаимной диффузии, проходящей в соединительной трубке, концентрации компонентов в сосудах с течением времени выравниваются.

В общем случае концентрации компонентов зависят как от координаты, так и времени. Если объём соединительной трубки мал по сравнению с объёмами сосудов — тогда концентрации газов n_1 и n_2 внутри каждого сосуда можно считать постоянными по всему объёму сосуда, и принять, что процесс выравнивания концентраций происходит благодаря диффузии в трубке. Рассмотрим подзадачу о диффузии в соединительной трубке. Предположим сперва, что концентрации примеси (гелия) на её торцах поддерживаются постоянными и равными n_1 и n_2 соответственно. Тогда через некоторое время в трубке установится стационарный поток частиц, одинаковый в каждом сечении трубки. Применяя закон Фика в трубке, получим:

$$j = -D \cdot \frac{\delta n}{\delta x} = \text{const}$$

Следовательно, распределение концентрации в трубке – линейная функция:

$$n(x) = \frac{\Delta n}{L} x \quad (3)$$

и плотность потока частиц всюду постоянна и равна:

$$j = -D \cdot \frac{\Delta n}{L} \quad (4)$$

где $\Delta n = n_2 - n_1$ – разность концентраций на концах трубки. Теперь вернёмся к процессу выравнивания концентраций в сосудах. Частицы перетекают из сосуда 2 в сосуд 1 по трубке и концентрации n_1 и n_2 меняются во времени. Предположим, что этот процесс происходит достаточно медленно, так что в трубке в любой момент времени успевает установиться практически стационарное течение, описываемое формулами (3) и (4). Такое приближение называется квазистационарным. Кроме того, будем считать, что в пределах каждого сосуда частицы распределены равномерно, так что концентрации примеси вблизи трубки и в остальных частях сосуда отличаются мало. Тогда полное число частиц примеси в сосудах равно соответственно $N_1 = n_1 \cdot V$ и $N_2 = n_2 \cdot V$. Произведение плотности потока (4) на площадь сечения трубки S даёт количество частиц, пересекающих в единицу времени любое поперечное сечение трубки. Поэтому:

$$\frac{dN_1}{dt} = jS, \quad \frac{dN_2}{dt} = -jS \quad (5)$$

выразим отсюда скорость изменения Δn . Вычитая из второго равенства первое и для результат на V , с учётом (4) получим:

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} = -\frac{\Delta n}{\tau} \quad (6)$$

$$\text{где } \tau = \frac{1}{D} \cdot \frac{VL}{2S} \quad (7)$$

Интегрируя (6), получаем, что разность концентраций будет убывать по экспоненциальному закону:

$$\Delta n = \Delta n_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (8)$$

где Δn_0 – разность концентраций примеси в сосудах в начальный момент времени. Видно, что величина τ есть характерное время выравнивания концентраций между сосудами. Оно определяется геометрическими размерами установки и коэффициентом диффузии.

Отметим, что для применимости квазистационарного приближения необходимо убедиться, что время процесса τ много больше характерного времени диффузии отдельной частицы вдоль трубки L , которое согласно закону Эйнштейна-Смохолуховского по порядку величины равно:

$$\tau_{dif} \sim \frac{L^2}{2D} \quad (9)$$

Таким образом, необходимо выполнение неравенства $\tau \gg \tau_{dif}$ что с учётом (7) и (9) может быть переписано как $SL \gg V$, то есть объём трубки должен быть много меньше объёма сосудов.

Методика измерений:

Для измерения разности концентраций в установке применяются датчики теплопроводности. При этом используется тот факт, что теплопроводность смеси зависит от её состава. В общем случае зависимость (n) довольно сложна, однако при малой разности Δn концентраций в сосудах можно ожидать, что разность теплопроводностей будет изменяться прямо пропорционально Δn :

$$\Delta = (n_2)(n_1) \approx \text{const} \cdot \Delta n$$

Эксперименты показывают, что если доля примеси гелия составляет менее 15%, отклонение от линейной зависимости не превышает 0,5%, что для наших целей вполне достаточно.

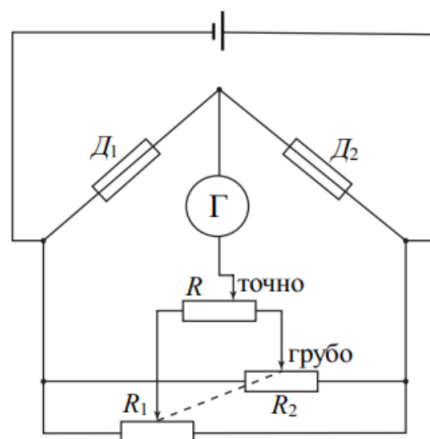
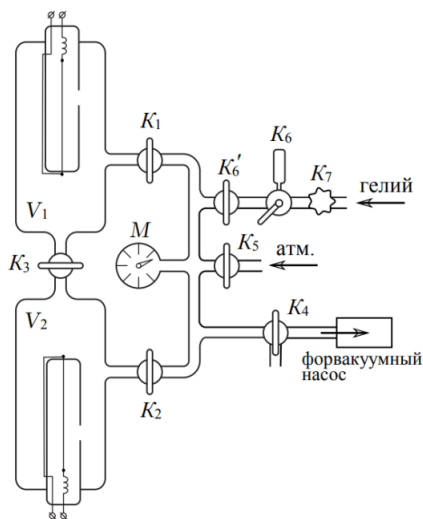
Сами датчики теплопроводности устроены следующим образом. Тонкая платиновая проволочка, протянутая вдоль оси стеклянного цилиндра, нагревается током. Внутренняя полость датчика сообщается с объёмом камеры через отверстия, размеры которых таковы, что скорость диффузии из объёма сосуда в полость датчика значительно больше скорости диффузии из одного объёма в другой. Таким образом, состав газа в датчике практически совпадает с составом газа в объёме. Тепло от проволочки к стенке цилиндра передаётся главным образом за счёт теплопроводности газа, находящегося внутри цилиндра. При заданной мощности нагревания приращение температуры проволочки и, следовательно, приращение её сопротивления пропорциональны теплопроводности газа.

Для измерения сопротивлений используется мостовая схема, позволяющая определять разность показаний датчиков с высокой точностью. 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 вольтметра, подсоединённого к диагонали моста, будут пропорциональны разности концентраций примеси: $U \propto \Delta \propto \Delta n$. В процессе диффузии разность концентраций убывает по закону (8), и значит по тому же закону изменяется напряжение:

$$U = U_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (10)$$

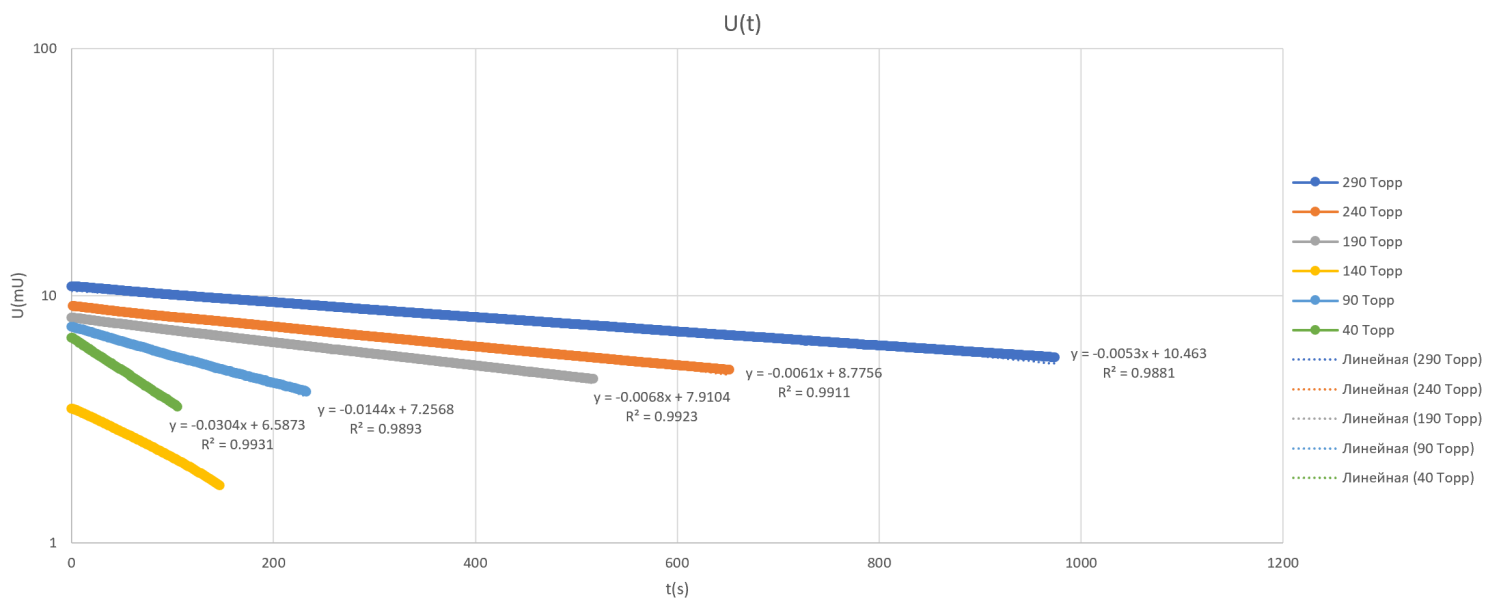
, где U_0 – показание гальванометра в начальный момент времени. Измеряя экспериментально зависимость $U(t)$, можно получить характерное время процесса τ , откуда по формуле (7) определить коэффициент диффузии D .

Схема установки



Результаты измерений:

Проведя эксперимент со смешением воздуха и азота несколько раз, построим график зависимости напряжения на датчике концентрации от времени в логарифмическом масштабе по оси ординат:



Заметим, что данные, полученные при давлении 140 Торр существенно выпадают из общей тенденции. Это могло произойти из-за ошибки при проведении эксперимента. Далее эти значения использовать не будем, так как пяти значений хватит для построения зависимостей.

Используя формулу (7) вычислим коэффициенты взаимной диффузии, учитывая, что угол наклона к графика $U(t)$ равен $k = -\frac{1}{\tau}$:

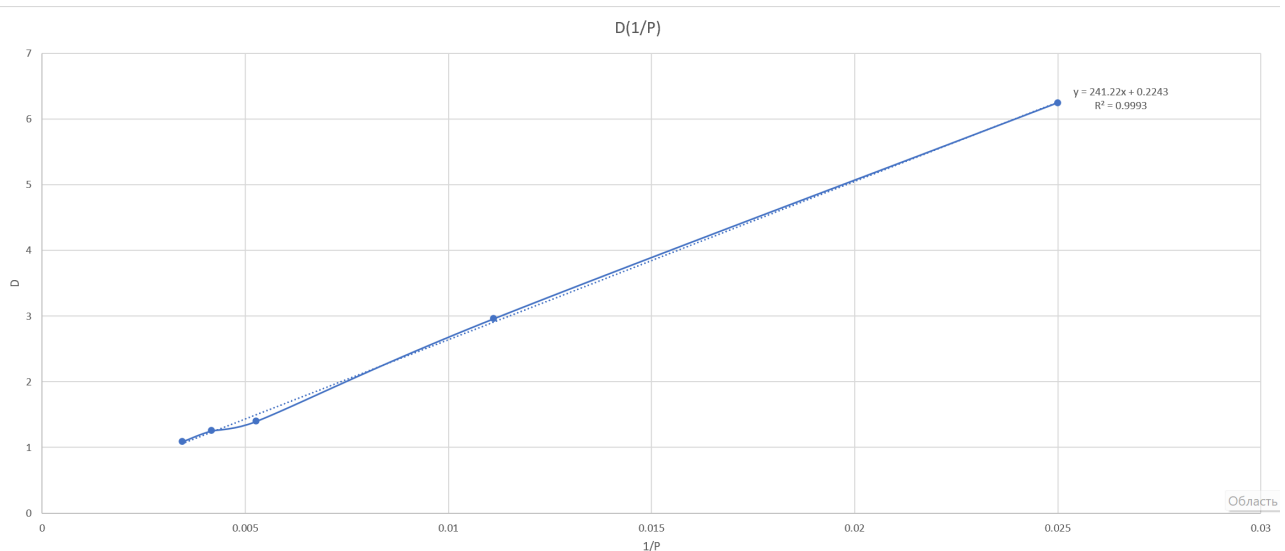
$$D = \frac{VL}{2S \cdot \tau} = -k \cdot \frac{VL}{2S}$$

Погрешность величины k можно найти по МНК, а погрешность D по формуле:

$$\epsilon_D = \sqrt{\epsilon_k^2 + \epsilon_V^2 + \epsilon_L^2 + \epsilon_S^2} \text{ Полученные значения:}$$

| | | | | | |
|----------------------|------|------|------|------|------|
| P, Торр | 40 | 90 | 190 | 240 | 290 |
| D, $\frac{cm^2}{c}$ | 6.24 | 2.96 | 1.40 | 1.25 | 1.09 |
| dD, $\frac{cm^2}{c}$ | 0.14 | 0.07 | 0.03 | 0.03 | 0.02 |

По этим значениям построим график зависимости D от $\frac{1}{P}$:



Экстраполируя график к атмосферному давлению, вычислим соответствующий коэффициент взаимной диффузии:

$$D_{atm} = 241.2 * \frac{1}{P_{atm}} + 0.2243 = 0.54$$

Погрешность коэффициентов можно оценить из МНК, тогда погрешность ΔD_{atm} :

$$\Delta D_{atm} = \Delta k \cdot \frac{1}{P_{atm}} + \Delta b = 3.8 \cdot \frac{1}{P_{atm}} + 0.048 \approx 0,05$$

По полученным данным определим длину свободного пробега атомов гелия в воздухе λ_{He} и эффективное сечение столкновений атомов гелия с молекулами воздуха σ_{He-B} :

$$\lambda_{He} = 3D \cdot \sqrt{\frac{\pi \mu_{He}}{8RT}} \approx 67.4 \text{ нм}$$

$$\sigma = \frac{kT}{\lambda P} \approx 6,1 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$$

Обсуждение результатов и вывод:

Таким образом, мы исследовали процесс взаимной диффузии двух газов на примере воздуха и гелия, а так же исследовали зависимость коэффициента взаимной диффузии от параметров системы.

В результате мы получили значения коэффициента D для различных давлений. Для нормального атмосферного давления он получился $D_{atm} = (0.54 \sim 0.05) \frac{cm^2}{c}$ при табличном $D = 0,62$.

А также мы рассчитали значения λ_{He} и σ_{He-B}