

Лабораторная работа 2.2.1
Исследование взаимной диффузии газов

Струков Олег Б04-404

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.

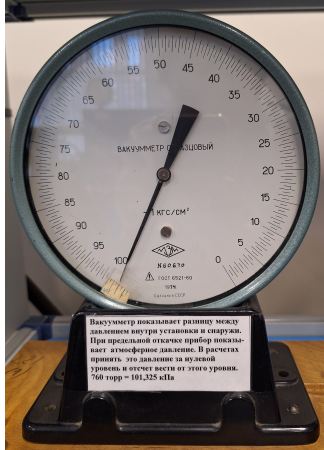


Рис. 1: Вакуумметр

Оборудование: измерительная установка (Рис. 3); форвакуумный насос; баллон с газом (гелий); манометр (Рис. 1); источник питания; магазин сопротивлений; гальванометр; компьютер.

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 a 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

$$j_a = -D \frac{\partial n_a}{\partial x}, \quad j_b = -D \frac{\partial n_b}{\partial x},$$

где D – коэффициент взаимной диффузии компонентов. Знак "минус" отражает тот факт, что диффузия идёт в направлении выравнивания концентраций. Равновесие достигается при равномерном распределении вещества по объёму сосуда ($\partial n / \partial x = 0$).

В данной работе исследуется взаимная диффузия гелия и воздуха. Давление P и температура T в условиях опыта предполагаются неизменными: $P = (n_{He} + n_v) k_B T = const$, где n_{He} и n_v – концентрации (объёмные плотности) диффундирующих газов. Поэтому для любых изменений концентраций справедливо $\Delta n_{He} = -\Delta n_v$. Следовательно, достаточно ограничиться описанием диффузии одного из компонентов, например гелия n_{He} :

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

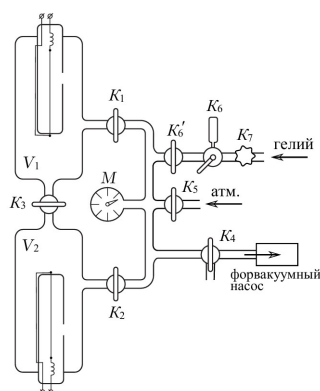


Рис. 2: Установка для исследования взаимной диффузии газов

Приведём теоретическую оценку для коэффициента диффузии. В работе концентрация гелия, как правило, мала. Кроме того, атомы гелия существенно легче молекул, составляющих воздух ($\mu_{He} \ll \mu_{H_2}, \mu_{O_2}$), 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 $\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}$ – средняя тепловая скорость частиц примеси, $\lambda = \frac{1}{n_0\sigma}$ – их длина свободного пробега, n_0 – концентрация рассеивающих центров (фона), σ – сечение столкновения частиц примеси с частицами фона.

Таким образом, теория показывает, что коэффициент диффузии обратно пропорционален давлению в системе и не зависит от пропорций компонентов, что и предлагается проверить в работе экспериментально.

Схема установки и методика измерения. Схема установки представлена на Рис.2. Краны K_1 и K_2 отвечают за изоляцию сосудов V_1 и V_2 , а кран K_3 – за сообщение между ними. Краны K_6 и K_7 отвечают за подачу гелия. Гелий содержится в баллоне под давлением, превышающим атмосферное.

Для предотвращения избыточного расхода гелия и его неконтролируемого проникания в установку предусмотр-



Рис. 3: Внешний вид основной части установки

рен 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. При повороте рычажка P в положение I гелий в небольшом количестве поступает в дозатор (если открыт K_7), а при повороте P в положение II порция из дозатора поступает в установку (схема работы представлена на Рис. 4). Кран K_4 обладает повышенной вакуумплотностью и используется для изоляции измерительной части установки от возможных протечек гелия и воздуха. Двухходовой кран K_5 служит для подключения форвакуумного насоса к установке, подачи воздуха в установку и соединения форвакуумного насоса с атмосферой.

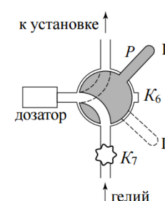


Рис. 4: Кран K_6

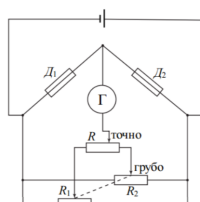


Рис. 5: Схема работы банка сопротивлений

Для измерения разности концентраций газов используется мостовая схема, представленная на рис. 5. 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 ноль (балансировка моста). В одну из диагоналей моста включен гальванометр, к другой подключается небольшое 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 «разбалансировка» моста. При незначительном различии в составах смесей показания гальванометра, подсоединённого к диагонали моста, будут пропорциональны разности концентраций примеси: $U \propto \Delta\kappa \propto \Delta n$.

Рассмотрим процесс выравнивания концентрации. Пусть концентрации одного из компонентов смеси в сосудах V_1 и V_2 равны n_1 и n_2 . Плотность диффузионного потока любого компонента (т. е. количество ве-

щества, проходящее в единицу времени через единичную поверхность) определяется законом Фика:

$$j = -D \frac{\partial n}{\partial x},$$

где D — коэффициент взаимной диффузии газов, а j — плотность потока частиц.

В нашем случае ввиду того что, а) объём соединительной трубки мал по сравнению с объёмами сосудов, б) концентрацию газов внутри каждого сосуда можно считать постоянной по всему объёму. Диффузионный поток в любом сечении трубки одинаков. Поэтому,

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

Обозначим через Δn_1 и Δn_2 изменения концентрации в объёмах V_1 и V_2 за время Δt . Тогда $V_1 \Delta n_1$ равно изменению количества компонента в объёме V_1 , а $V_2 \Delta n_2$ — изменению количества этого компонента в V_2 . Из закона сохранения вещества следует, что $V_1 n_1 + V_2 n_2 = \text{const}$, откуда $V_1 \Delta n_1 = -V_2 \Delta n_2$. Эти изменения происходят вследствие диффузии, поэтому:

$$V_1 \Delta n_1 = -V_2 \Delta n_2.$$

С другой стороны $V_1 \Delta n_1 = J \Delta t$ и $V_1 \frac{dn_1}{dt} = -DS \frac{n_1 - n_2}{l}$. Аналогично
 $V_2 \frac{dn_2}{dt} = DS \frac{n_1 - n_2}{l}$
 Тогда

$$\frac{d(n_1 - n_2)}{dt} = -\frac{n_1 - n_2}{l} \frac{V_1 + V_2}{V_1 V_2}$$

Проинтегрируем и получим, что

$$n_1 - n_2 = (n_1 - n_2)_0 e^{-t/\tau},$$

где $(n_1 - n_2)_0$ — разность концентраций в начальный момент времени,

$$\tau = \frac{V_1 V_2}{V_1 + V_2} \frac{l}{SD} \approx \frac{1}{2V} \frac{l}{SD}$$

В процессе диффузии разность концентраций экспоненциально убывает, и значит по тому же закону изменяются во времени показания гальванометра

$$U = U_0 \exp(-t/\tau)$$

Эта зависимость проверяется в лабораторной работе.

Ход работы

1. Было проведено ознакомление с установкой, определено атмосферное давление – 760 мм рт. ст. При этом стрелка вакуумметра была отклонена на 102 деления, из чего был сделан вывод, что 1 Торр = $102/760 \approx 0,134$ деления прибора. Данная информация использовалась при подготовке системы к измерению изменений характеристик газа в разных условиях.

На установке были указаны необходимые для расчётов величины: объёмы сосудов $V_1 = V_2 = V = (800 \pm 5) \text{ см}^3$ и отношение длины канала между сосудами к площади его сечения $L/S = (15,0 \pm 0,1) \text{ см}^{-1}$.

2. После ознакомления с установкой были произведены измерения зависимости напряжения от времени для давлений 40, 70, 100 и 130 Торр. Были построены графики зависимости логарифма напряжения ($\ln U$) от времени. Они имеют вид прямых линий, поэтому очевидно, что зависимость линейная. Далее с помощью оценки МНК были найдены угловые коэффициенты зависимости, после чего были рассчитаны коэффициенты взаимной диффузии при каждом исследуемом давлении и оценены погрешности полученных результатов:

$$k = \frac{\ln(U/U_0)}{t}, \quad D = -\frac{kVL}{2S}$$

$$\sigma_k = \frac{1}{\sqrt{n}} \sqrt{\frac{\langle \ln(U/U_0)^2 \rangle - \langle \ln(U/U_0) \rangle^2}{\langle t^2 \rangle - \langle t \rangle^2}} - k^2$$

$$\sigma_D = D \sqrt{\left(\frac{\sigma_k}{k}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_V}{V}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{L/S}}{L/S}\right)^2}$$

P , Торр	σ_P , Торр	k , $\text{с}^{-1} \cdot 10^{-3}$	σ_k , $\text{с}^{-1} \cdot 10^{-6}$	D , $\text{см}^2/\text{с}$	σ_D , $\text{см}^2/\text{с}$
40	3,7	-2,064	8	12,39	0,12
70	3,7	-1,506	5	9,04	0,09
100	3,7	-1,032	3	6,19	0,06
130	3,7	-0,827	3	4,96	0,05

3. Построен график зависимости коэффициента диффузии от давления в координатах D , $1/P$. Очевидно, что он имеет вид прямой линии. Из линейной зависимости $D(1/P) = 426,5/P + 1,9$ получено, что при атмосферном давлении 760 Торр коэффициент диффузии гелия составляет примерно $(2,44 \pm 0,02) \text{ см}^2/\text{с}$.

4. Для оценки длины свободного пробега и размеров молекулы можно использовать формулу (2). Поскольку $D = \frac{1}{3}\lambda\langle v \rangle$, где $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}$, то длина свободного пробега $\lambda = 3D\sqrt{\frac{\pi\mu}{8RT}} \approx 588$ нм, что сходится с табличным $\lambda_{\text{табл}} = 180$ нм значением только по порядку.

Площадь эффективного сечения частицы можно найти по формуле $\sigma = \frac{1}{n_0\lambda} = \frac{kT}{\lambda P}$, то есть в данном случае $\sigma \approx 6,88 \cdot 10^{-2}$ нм².

Вывод

В результате выполнения работы были подтверждены линейные зависимости $\ln U(t)$ и $D(1/P)$, найдены коэффициенты взаимной диффузии системы воздух - гелий при четырёх исследуемых давлениях, рассчитан коэффициент диффузии при атмосферном давлении $D = 2,44$ см²/с, что не совпало с табличным значением $D = 0,62$ см²/с. В заключение были найдены длина свободного пробега $\lambda \approx 588$ нм и площадь эффективного сечения молекул $\sigma \approx 6,88 \cdot 10^{-2}$ нм².

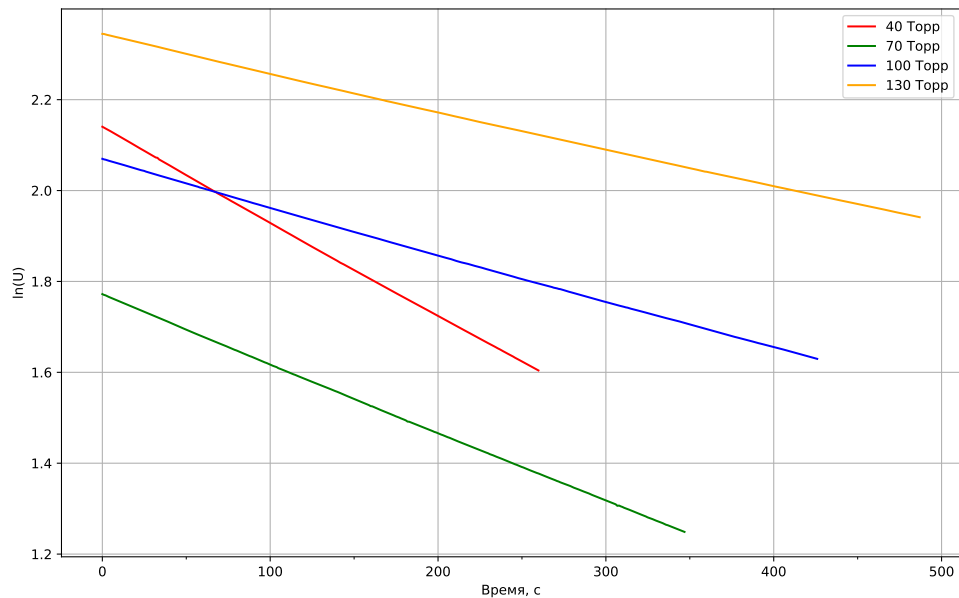


Рис. 6: График зависимости $\ln U$ от времени

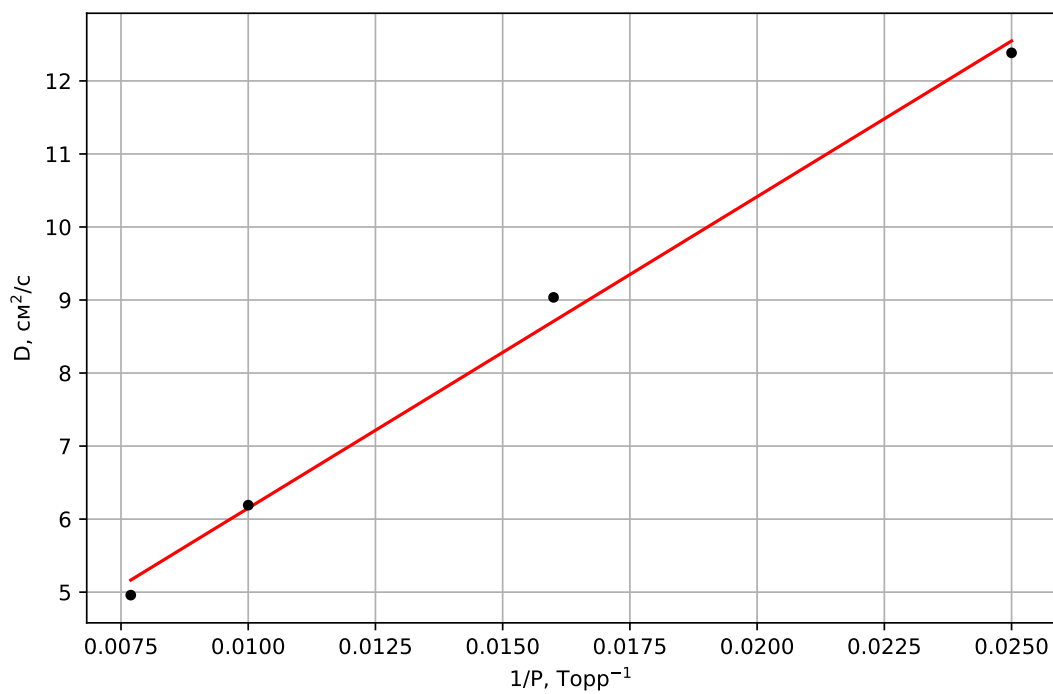


Рис. 7: График зависимости D от $1/P$