

Исследование взаимной диффузии газов (2.2.1)

Манро Эйден

Введение

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.

Оборудование: измерительная установка; форвакуумный насос; балон с газом (гелий); манометр; источник питания; магазин сопротивлений; гальванометр; секундомер.

Теоретические сведения

Диффузия - самопроизвольное взаимное проникновение веществ друг в друга, происходящее вследствие хаотичного теплового движения молекул. 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_{ab} – 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.

Проведём теоретическую оценку величины коэффициента взаимной диффузии. В работах 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 λ – 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, σ – 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 $D \propto \frac{1}{P_{\Sigma}}$. Рассмотрим процесс выравнивания концентрации в установке, она зависит от координат и времени во всей

установке. Объём соединительной трубки мал по сравнению с 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 $\frac{dn}{dx} = \frac{\Delta n}{l}$ (1 - 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. ерез Δn_1 и Δn_2 обозначим изменения концентрации в объёмах V_1 и V_2 за время Δt . 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 Δt

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

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

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

где Δn_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 τ - величина, определяющаяся геометрическими параметрами установки и величиной коэффициента диффузии.

Для проверки применимости квазистационарного течения убедимся, что время τ много больше характерного времени диффузии одной частицы вдоль трубки длиной l : $t_{diff} \sim \frac{l^2}{D} \ll \tau$.

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 κ - 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).

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

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

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

Экспериментальная установка

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.

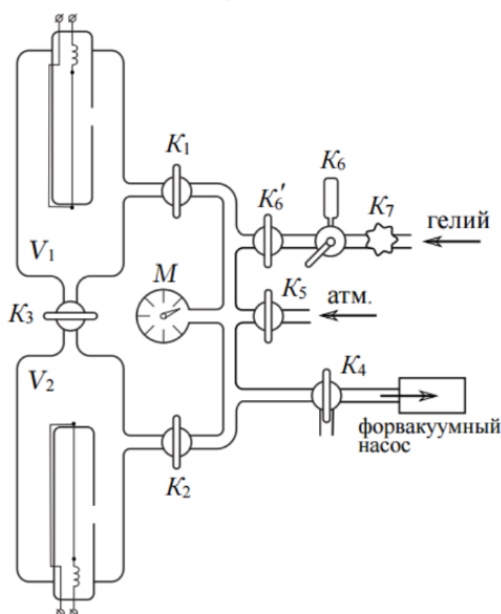


Рис. 1: Установка для исследования взаимной диффузии газов

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 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 примеси: $U \propto \Delta\kappa \propto \Delta n$

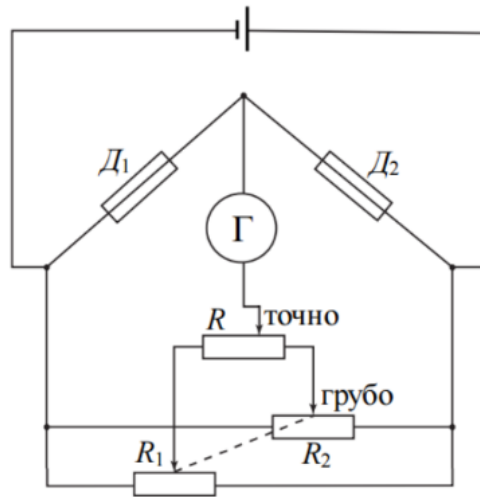


Рис. 2: Мостовая схема с датчиками теплопроводности для измерения разности концентраций газов

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 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.

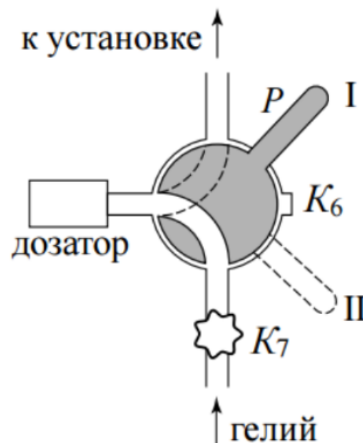


Рис. 3: Кран K_6

Все данные были сняты на компьютере и представляют собой более 2000 значений, в связи с чем их представление в работе не имеет смысла.
По полученным данным был построен график 4 зависимости логарифма напряжения от времени.

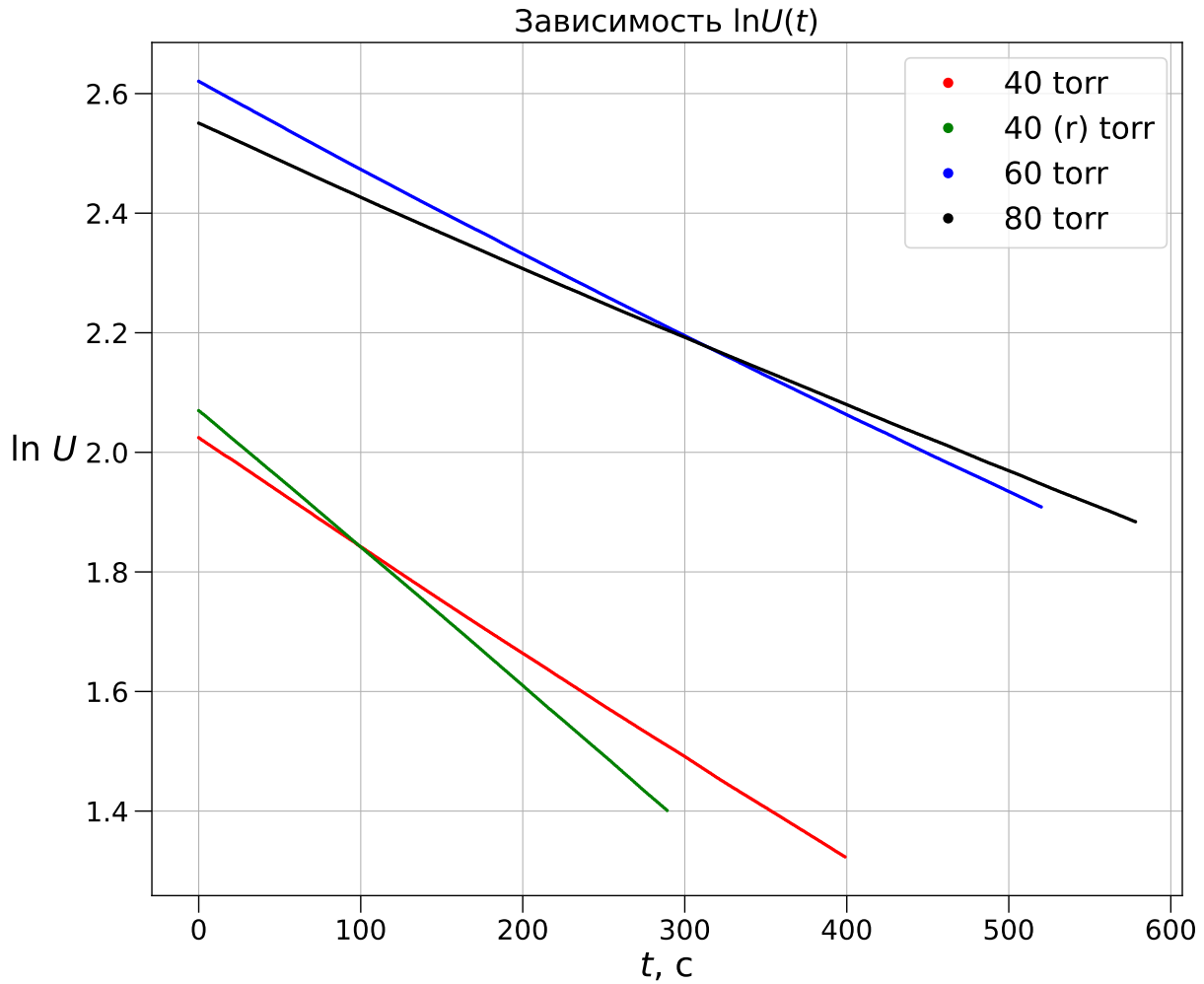


Рис. 4: Зависимость логарифма давления от времени

Коэффициент диффузии рассчитывается по формуле $D = -\frac{kVL}{2S}$, его ошибка будет составлять

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

Параметры установки: $V = 800 \pm 10 \text{ см}^3$, $L/S = (15,0 \pm 0,1) \text{ 1/см}$.

$$D_1 = 10,5 \pm 0,5 \text{ см}^2/\text{с}, \sigma_{D_1} = 5\% \quad (P = 44 \text{ торр})$$

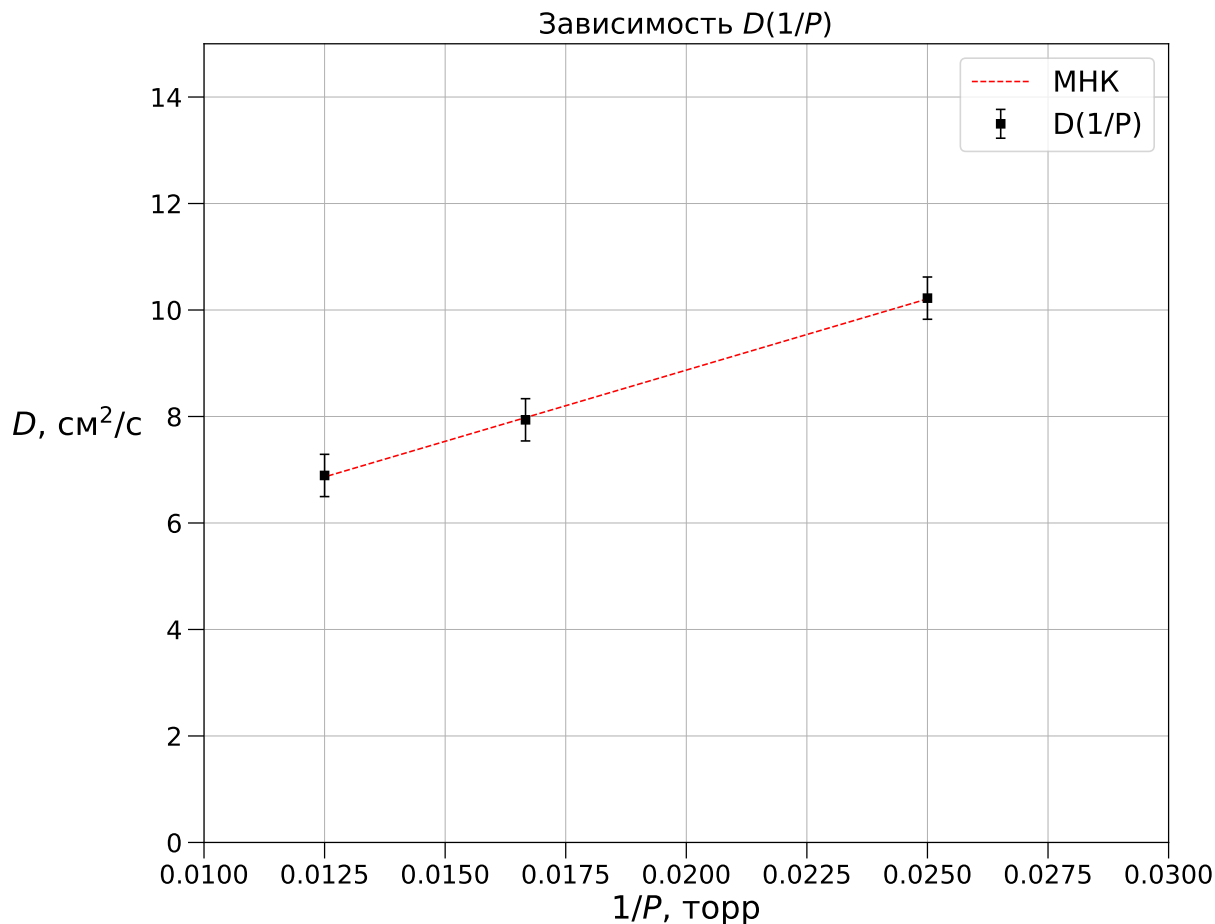
$$D_2 = 8,1 \pm 0,4 \text{ см}^2/\text{с}, \sigma_{D_2} = 5\% \quad (P = 56 \text{ торр})$$

$$D_3 = 6,8 \pm 0,3 \text{ см}^2/\text{с}, \sigma_{D_3} = 5\% \quad (P = 76 \text{ торр})$$

$$D_4 = 13,9 \pm 0,6 \text{ см}^2/\text{с}, \sigma_{D_4} = 5\% \quad (P = 41 \text{ торр (r)})$$

Построим графики зависимости коэффициента диффузии от величины, обратной давлению, отметим пределы погрешностей. Видно, что прослеживается обратная зависимость коэффициента диффузии от давления

Рис. 5: Зависимость коэффициента диффузии от величины, обратной давлению.



Экстраполируя прямую значений, полученную нами, определим коэффициент диффузии гелия в воздухе при атмосферном давлении (760 Торр).

$$D_a = 0,76 \pm 0,07 \text{ см}^2/\text{с} - \text{значения по расчётам}$$

Сравним полученные значения с табличными. При температуре 273 К значение коэффициента диффузии примеси гелия в воздухе составляет 0.66 см²/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.

Оценим длину свободного пробега молекулы по формуле:

$$\lambda = 3D\sqrt{\frac{\pi\mu}{8RT}} = 180,6 \pm 3,9 \text{ нм}$$

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 10⁵ Па:

$$\sigma = \frac{1}{\lambda n}$$

$$\sigma = \frac{kT}{\lambda P} = (2,16 \pm 0,20) \cdot 10^{-19} \text{ м}^2.$$

Вывод

В ходе работы мы научились работать с форвакуумным насосом, а так же с вакуумным оборудованием. Убедились в том, что во время диффузии для концентраций газов выполняется соотношение $\Delta n = \Delta n_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$. Так же мы проверили, что коэффициент взаимной диффузии D линейно зависит от обратного давления $1/P$, при этом экстраполируя значения давления к атмосферному мы смогли получить приближенное значение D . Так же используя величину D мы смогли получить оценки для длины свободного пробега атомов гелия λ и эффективного сечения столкновения в смеси воздух-гелий $\sigma_{\text{He-воздух}}$.