

Исследование взаимной диффузии газов (2.2.1)

Лавыгин Кирилл

14.10.22

Аннотация: в работе при помощи установки из системы трубок и кранов, форвакуумного насоса, датчика теплопроводности и манометра будет проверен закон Фика, измерен коэффициент взаимной диффузии на различных давлениях.

Теоретическая часть

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 вещества, 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) объем соединительной трубки мал по сравнению с объемами сосудов, б) концентрацию газов внутри каждого сосуда можно считать постоянной по всему объему. Диффузионный поток в любом сечении трубки (площади S и длины l) одинаков. Поэтому,

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

Обозначим через Δn_1 и Δn_2 изменения концентрации в объемах V_1 и V_2 за время Δt . Тогда $V_1 \Delta n_1$ равно изменению количества компонента в объеме 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,

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

Для измерения концентраций в данной установке применяются датчики теплопроводности $1, 2$ (см. рис. 1) используется зависимость теплопроводности газовой смеси от ее состава. Для измерения разности концентраций газов используется мостовая схема (рис. 1). Здесь D_1 и D_2 —

датчики теплопроводности, расположенные в сосудах V_1 и V_2 . Сопротивления R_1 , R_2 и R служат для установки прибора на нуль (балансировка моста). В одну из диагоналей моста включен гальванометр, к другой подключается небольшое постоянное напряжение. 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. В процессе диффузии разность концентраций убывает по экспоненте, и значит по тому же закону изменяются во времени показания гальванометра (V_0 – начальное напряжение)

$$V = V_0 \exp(-t/\tau).$$

Экспериментальная установка

Схема установки изображена на рис. 1. Там же показана схема электрических соединений и конструкция многоходового крана K_6

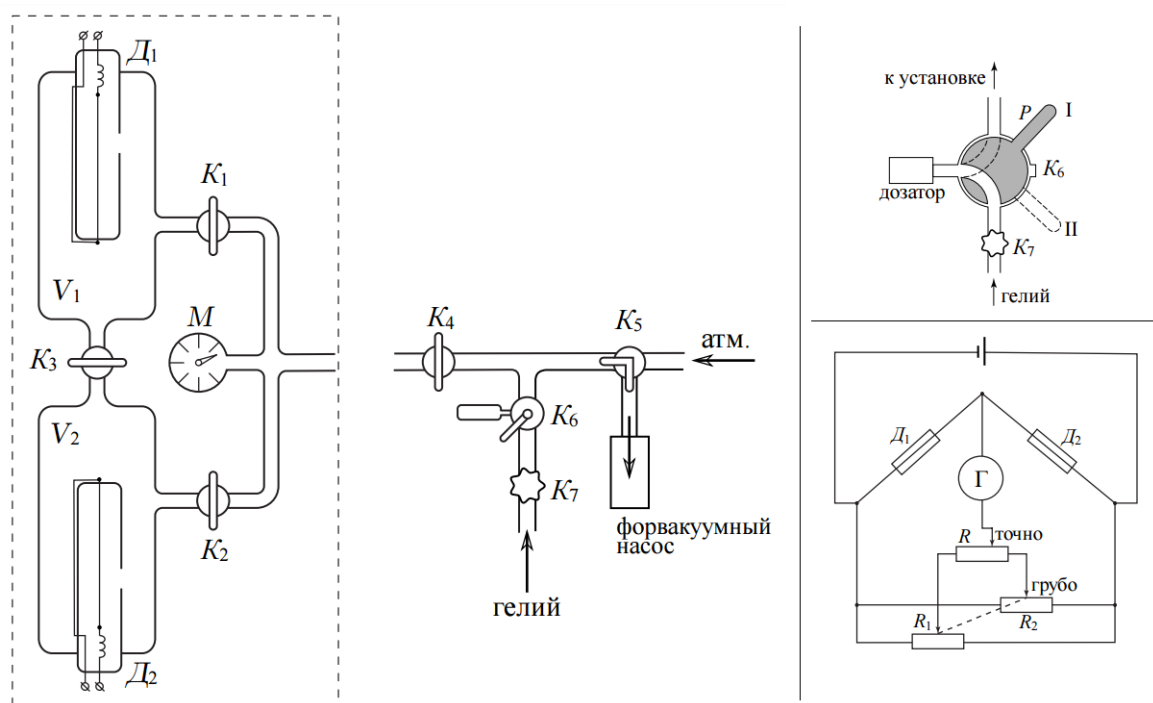


Рис. 1: схема установки

Установка состоит из двух сосудов V_1 и V_2 соединенных краном K_3 , форвакуумного насоса Ф.Н. с выключателем, манометра M и системы напуска гелия, включающей в себя краны K_6 и K_7 . Кран K_5 позволяет соединять форвакуумный насос либо с установкой, либо с атмосферой. Между форвакуумным насосом и краном K_5 вставлен предохранительный баллон П.Б., защищающий кран K_5 и установку при неправильной эксплуатации ее от попадания форвакуумного масла из насоса Ф.Н. Сосуды V_1 и V_2 и порознь и вместе можно соединять как с системой напуска гелия, так и с форвакуумным насосом. Для этого служат краны K_1 , K_2 , K_4 и K_5 . Манометр M регистрирует давление газа, до которого заполняют тот или другой сосуды. В нашей установке связывать D_1 и D_2 с атмосферой нужно было с помощью K_4 .

Для сохранения гелия, а также для уменьшения неконтролируемого попадания гелия в установку (по протечкам в кране K_6) между трубопроводом подачи гелия и краном K_6 поставлен металлический кран K_7 . Его открывают только на время непосредственного заполнения установки гелием. Все остальное время он закрыт.

В силу того, что в сосуд требуется подавать малое давление гелия, между кранами K_7 и K_4 стоит кран K_6 , снабженный дозатором. Дозатор - это маленький объем, который заполняют до давления гелия в трубопроводе, а затем уже эту порцию гелия с помощью крана K_6 впускают в установку.

Описание схемы электрического соединения. D_1 и D_2 — сопротивления проволок датчиков парциального давления, которые составляют одно плечо моста. Второе плечо моста составляют сопротивления r_1 , R_1 и r_2 , R_2 . $r_1 \ll R_1$, $r_2 \ll R_2$, R_1 и R_2 спаренные, их подвижные контакты находятся на общей оси. Оба они используются для грубой регулировки моста. Точная балансировка моста выполняется потенциометром R .

1 Ход работы

1. Включим питание электрической схемы установки рубильником B . Откроем краны K_1 , K_2 , K_3 . Перепишем параметры установки:

$$V_1 = V_2 = V = 800 \pm 5 \text{ см}^3, \quad \frac{L}{S} = 15.0 \pm 0.1 \text{ см}^{-1}$$

Поскольку манометр измеряет разность давления внутри резервуаров с атмосферным в $\frac{\text{кгс}}{\text{см}^2}$, необходимо записать показание манометра при полностью откачанном сосуде $P_0 = 98.0 \frac{\text{кгс}}{\text{см}^2}$ и в дальнейшем постоянно вычитать из него показания прибора, тем самым будет найдено давление внутри установки (учитываем, что 1 торр = 1 мм. рт. ст и цена деления прибора составляла 3.72 торр).

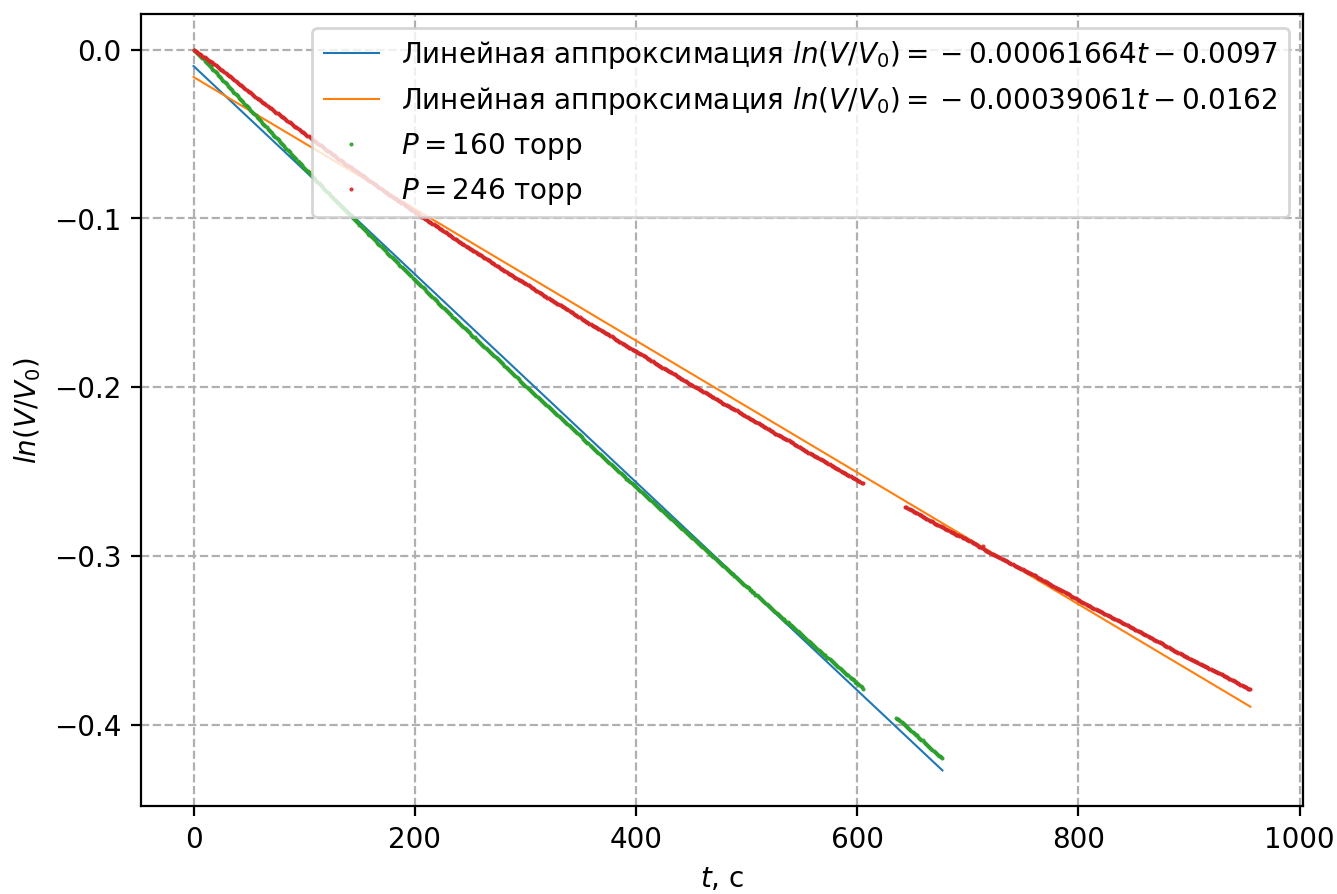
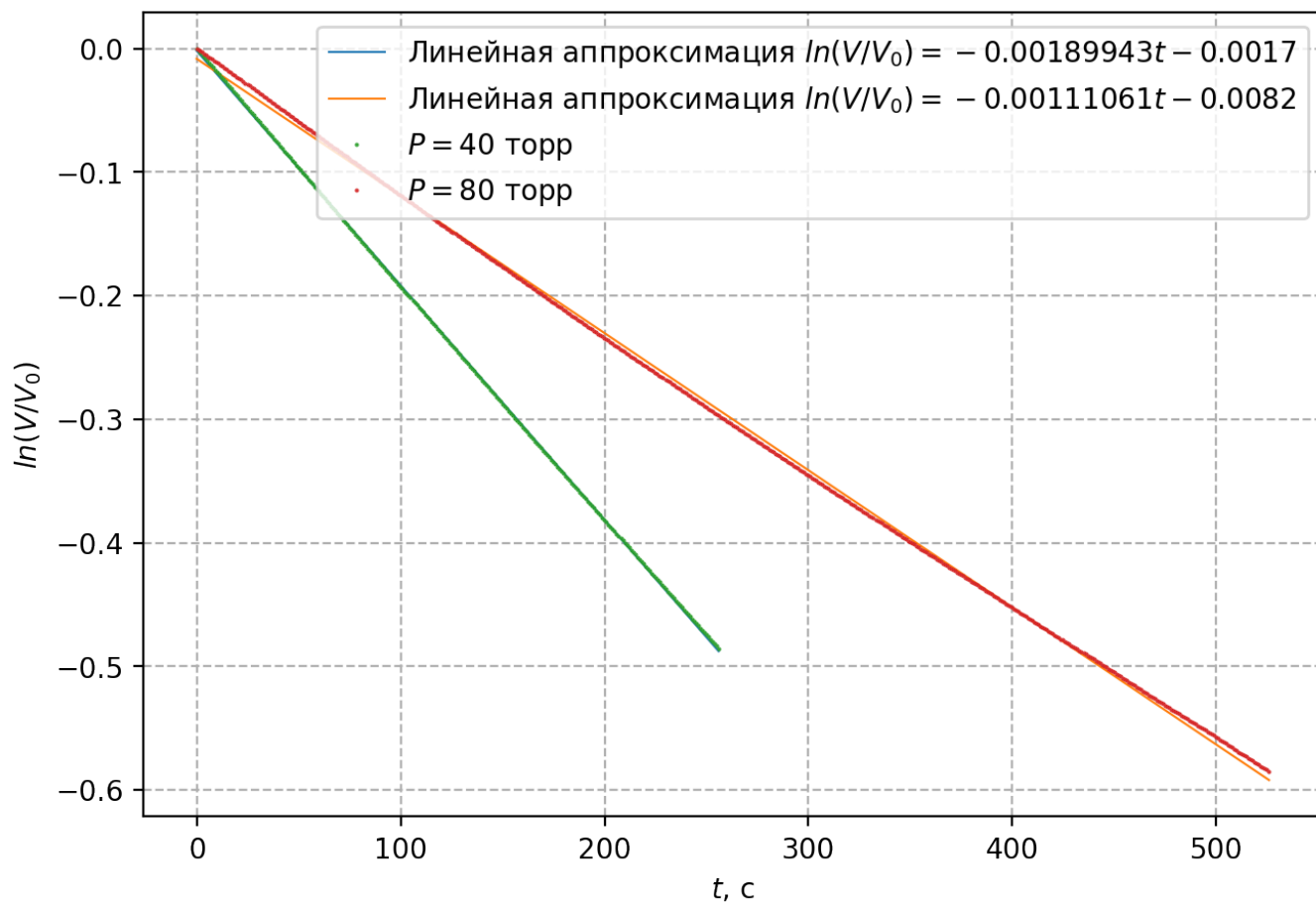
2. Очистим установку от всех газов, которые в ней есть. Для этого откроем кран K_4 . Включим форвакуумный насос (Ф.Н.) выключателем T , находящемся на насосе, и соединим насос с установкой, повернув ручку крана K_5 длинным концом рукоятки влево (на установку). Откачиваем установку до тех пор, пока давление не перестанет меняться. Для прекращения откачки ручку крана K_5 поставим длинным концом вверх, отключим насос и повернём K_5 от установки, чтобы избежать попадания масла из насоса в установку.
3. Напустим в установку воздух до рабочего давления (вначале $P_{\text{рабочее}} = 40$ торр), чтобы сбалансировать мост на рабочем давлении. Для этого используем кран K_4 . Сбалансируем мост.
4. Заполним установку рабочей смесью согласно порядку предложенному в указании к работе: в сосуде V_2 должен быть воздух, а в сосуде V_1 — смесь воздуха, с гелием.
5. Проведём измерения. Для этого откроем кран $з$ и затем начнём запись данных на компьютере. Процесс измерений продолжим до тех пор, пока разность концентраций (показания гальванометра) не упадет на 30 — 50%. Будем продолжать аналогичные измерения при различных значениях $P_{\text{рабочее}}$ в интервале 40 — 246 торр. Данный в таблице приведены не все, а по 25 для каждого давления с примерно равным шагом, так-как данных очень много. При этом для всех вычислений и построений использовались все данные.
6. Для каждого из давлений построим графики $\ln(V/V_0)(t)$ для всех исследуемых давлений. Точность используемых измерительных приборов превышает 0.01%, Поэтому на данном этапе основная погрешность вносится именно случайной погрешностью и погрешностью используемой модели.

Аппроксимацию производим по МНК:

$$k_{40} = (-1.8994 \pm 0.0008) \cdot 10^{-3} \frac{1}{c} \quad k_{80} = (-1.1107 \pm 0.0011) \cdot 10^{-3} \frac{1}{c}$$

Таблица 1: Данные полученные с помощью компьютера

40.0					80.0					160.0					246.0				
t, c	$U, \text{мВ}$	$\ln \frac{U}{U_0}$	t, c	$U, \text{мВ}$	$\ln \frac{U}{U_0}$	t, c	$U, \text{мВ}$	$\ln \frac{U}{U_0}$	t, c	$U, \text{мВ}$	$\ln \frac{U}{U_0}$	t, c	$U, \text{мВ}$	$\ln \frac{U}{U_0}$	t, c	$U, \text{мВ}$	$\ln \frac{U}{U_0}$	t, c	$U, \text{мВ}$
0.000000	12.332600	0.000000	0.000000	13.338300	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	14.924400	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	13.660900	0.000000	0.000000	0.000000
9.952000	12.099400	-0.019090	20.846000	13.020300	-0.024130	27.000000	14.652900	-0.018359	37.910000	13.411400	-0.018433	75.910000	13.155900	-0.037667	113.910000	12.913000	-0.056303	190.910000	-0.091910
20.952000	11.845100	-0.040332	42.846000	12.678400	-0.050740	54.000000	14.374400	-0.037549	75.910000	13.155900	-0.037667	113.910000	12.913000	-0.056303	190.910000	12.913000	-0.056303	266.910000	-0.124834
31.952000	11.596200	-0.061569	64.846000	12.348100	-0.077137	81.000000	14.103300	-0.056589	113.910000	12.913000	-0.056303	190.910000	12.913000	-0.056303	266.910000	12.913000	-0.056303	343.910000	-0.156540
41.952000	11.374500	-0.080872	86.845000	12.029600	-0.103269	108.000000	13.839700	-0.075456	152.910000	12.679200	-0.074575	228.910000	12.252300	-0.108824	305.910000	11.863700	-0.141054	381.910000	-0.171765
52.952000	11.135500	-0.102108	108.846000	11.722900	-0.129095	135.000000	13.587700	-0.093832	190.910000	12.461300	-0.091910	266.910000	12.057700	-0.124834	343.910000	11.681400	-0.156540	419.910000	-0.186898
63.952000	10.901600	-0.123337	130.846000	11.424400	-0.154888	162.000000	13.348900	-0.111563	228.910000	12.252300	-0.108824	305.910000	11.863700	-0.141054	381.910000	11.504900	-0.171765	458.909000	-0.201834
73.952000	10.693900	-0.142573	152.846000	11.140100	-0.180088	188.999000	13.115400	-0.129210	266.910000	12.057700	-0.124834	343.910000	11.681400	-0.156540	419.910000	11.332100	-0.186898	496.910000	-0.216597
84.951000	10.469900	-0.163742	174.846000	10.860500	-0.205507	216.000000	12.889800	-0.146561	305.910000	11.863700	-0.141054	381.910000	11.504900	-0.171765	458.909000	11.164100	-0.201834	534.910000	-0.230594
95.951000	10.251600	-0.184812	196.845000	10.589400	-0.230786	243.000000	12.669700	-0.163784	343.910000	11.681400	-0.156540	419.910000	11.332100	-0.186898	496.910000	11.000500	-0.216597	572.910000	-0.244817
105.951000	10.058600	-0.203818	218.845000	10.331900	-0.255403	270.000000	12.461200	-0.180378	381.910000	11.504900	-0.171765	458.909000	11.164100	-0.201834	534.910000	10.847600	-0.230594	649.409000	-0.273030
116.952000	9.848600	-0.224917	240.845000	10.077900	-0.280295	297.000000	12.251800	-0.197325	419.910000	11.332100	-0.186898	496.910000	11.000500	-0.216597	572.910000	10.694400	-0.244817	687.409000	-0.286685
127.952000	9.645400	-0.245765	262.846000	9.835000	-0.304692	324.000000	12.054200	-0.213584	458.909000	11.164100	-0.201834	534.910000	10.847600	-0.230594	649.409000	10.396900	-0.273030	725.409000	-0.299955
137.952000	9.463200	-0.264836	283.846000	9.610800	-0.327752	351.000000	11.860000	-0.229826	496.910000	11.000500	-0.216597	572.910000	10.694400	-0.244817	687.409000	10.255900	-0.286685	763.410000	-0.312883
148.952000	9.268600	-0.285614	305.846000	9.382000	-0.351847	378.001000	11.668300	-0.246122	534.910000	10.847600	-0.230594	649.409000	10.396900	-0.273030	725.409000	10.120700	-0.299955	802.410000	-0.327097
159.952000	9.077200	-0.306480	327.846000	9.160100	-0.375783	405.000000	11.481800	-0.262234	572.910000	10.694400	-0.244817	687.409000	10.255900	-0.286685	763.410000	9.990700	-0.312883	840.410000	-0.339889
169.952000	8.907900	-0.325308	349.846000	8.946500	-0.399377	432.000000	11.301500	-0.278062	649.409000	10.396900	-0.273030	725.409000	10.120700	-0.299955	802.410000	9.849700	-0.327097	878.410000	-0.353129
180.951000	8.726600	-0.345870	371.846000	8.738000	-0.422958	458.999000	11.122100	-0.294063	687.409000	10.255900	-0.286685	763.410000	9.990700	-0.312883	840.410000	9.724500	-0.339889	916.410000	-0.366124
191.952000	8.549900	-0.366327	393.846000	8.537700	-0.446148	486.000000	10.947000	-0.309932	725.409000	10.120700	-0.299955	802.410000	9.849700	-0.327097	840.410000	9.596600	-0.353129	955.410000	-0.378990
201.952000	8.389500	-0.385265	415.846000	8.340600	-0.469504	512.999000	10.775000	-0.325769	763.410000	9.990700	-0.312883	840.410000	9.724500	-0.339889	916.410000	9.472700	-0.366124		
212.952000	8.218500	-0.405858	437.846000	8.152400	-0.492327	540.000000	10.611100	-0.341097	802.410000	9.849700	-0.327097	840.410000	9.596600	-0.353129	955.410000	9.351600	-0.378990		
223.951000	8.050400	-0.426524	459.846000	7.964000	-0.515708	566.999000	10.446400	-0.356740	840.410000	9.724500	-0.339889	916.410000	9.472700	-0.366124					
233.952000	7.901800	-0.445156	481.846000	7.782900	-0.538711	593.999000	10.286900	-0.372126	878.410000	9.596600	-0.353129	955.410000	9.351600	-0.378990					
244.952000	7.744900	-0.465212	503.846000	7.608200	-0.561413	650.000000	9.962400	-0.404179	916.410000	9.472700	-0.366124								
255.952000	7.589400	-0.485494	525.846000	7.430400	-0.585060	677.000000	9.805700	-0.420034	955.410000	9.351600	-0.378990								



$$k_{160} = (-0.6166 \pm 0.0008) \cdot 10^{-3} \frac{1}{c} k_{246} = (-0.3906 \pm 0.0007) \cdot 10^{-3} \frac{1}{c}$$

Видим, что теоретическая зависимость $U = U_0 \cdot e^{\frac{-t}{\tau}}$ не совсем описывает полученные данные при больших значениях давлений. При этом для $p = 40$ торр график имеет вид, похожий на прямую. Вероятно, имеет место какая-то зависимость от давления, потому что вид графиков не похож на ошибку измерительных приборов.

По угловым коэффициентам экспериментальных прямых и известным параметрам установки рассчитаем коэффициенты взаимной диффузии и их погрешности при выбранных давлениях по формулам :

$$D = -\frac{1}{2}kV\frac{L}{S}, \sigma_D = D\sqrt{\left(\frac{\sigma_k}{k}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_V}{V}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{L/S}}{L/S}\right)^2},$$

где k - коэффициенты наклонов прямых. Данные представлены в таблице 3.

Таблица 2:

P , торр	D , $\frac{\text{см}^2}{c}$	σ_D , $\frac{\text{см}^2}{c}$
40	11.40	0.10
80	6.66	0.06
160	3.70	0.03
246	2.34	0.02

Таблица 3:

$\frac{1}{P} \cdot 10^3$, торр $^{-1}$	$\sigma_{\frac{1}{P}} \cdot 10^3$, торр $^{-1}$	D , $\frac{\text{см}^2}{c}$
25	2	11.40
12.5	0.6	6.66
6.25	0.14	3.70
4.07	0.06	2.34

7. Построим график зависимости коэффициента диффузии от давления $D\left(\frac{1}{P}\right)$. Погрешность $\frac{1}{P}$ рассчитывается по формуле $\sigma_{\frac{1}{P}} = \frac{\sigma_P}{P^2}$, где $\sigma_P = 3.7$ торр.

Рассчитаем величину коэффициента диффузии при атмосферном давлении. Для этого рассчитаем погрешности получившейся аппроксимации (коэф-т наклона $kd = 420$ торр \cdot $\text{см}^2/c$ и свободный член $ad = 0.9 \text{ см}^2/c$).

$$\sigma_k d = kd\sqrt{\varepsilon_k d^{\text{сист}^2} + \varepsilon_k d^{\text{случ}^2}} = kd\sqrt{0.06^2 + 0.05^2} \approx 30 \text{ торр} \cdot \text{см}^2/c$$

$$\sigma_a d = ad\sqrt{\varepsilon_a d^{\text{сист}^2} + \varepsilon_a d^{\text{случ}^2}} = ad\sqrt{0.06^2 + 0.2^2} \approx 0.2 \text{ см}^2/c$$

Тогда

$$D_{\text{атм}} = 1.5 \pm 0.2 \frac{\text{см}^2}{c}, D_{\text{табл}} = 0.57 \frac{\text{см}^2}{c}$$

8. Оценим по полученным результатам длину свободного пробега и размер молекулы в атмосфере. Для этого воспользуемся следующими формулами.

$$\lambda = D_{\text{атм}} \frac{3}{\langle v \rangle}, \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu_{He}}}, \Pi \approx \frac{kT}{\sqrt{2} \lambda P_{\text{атм}}},$$

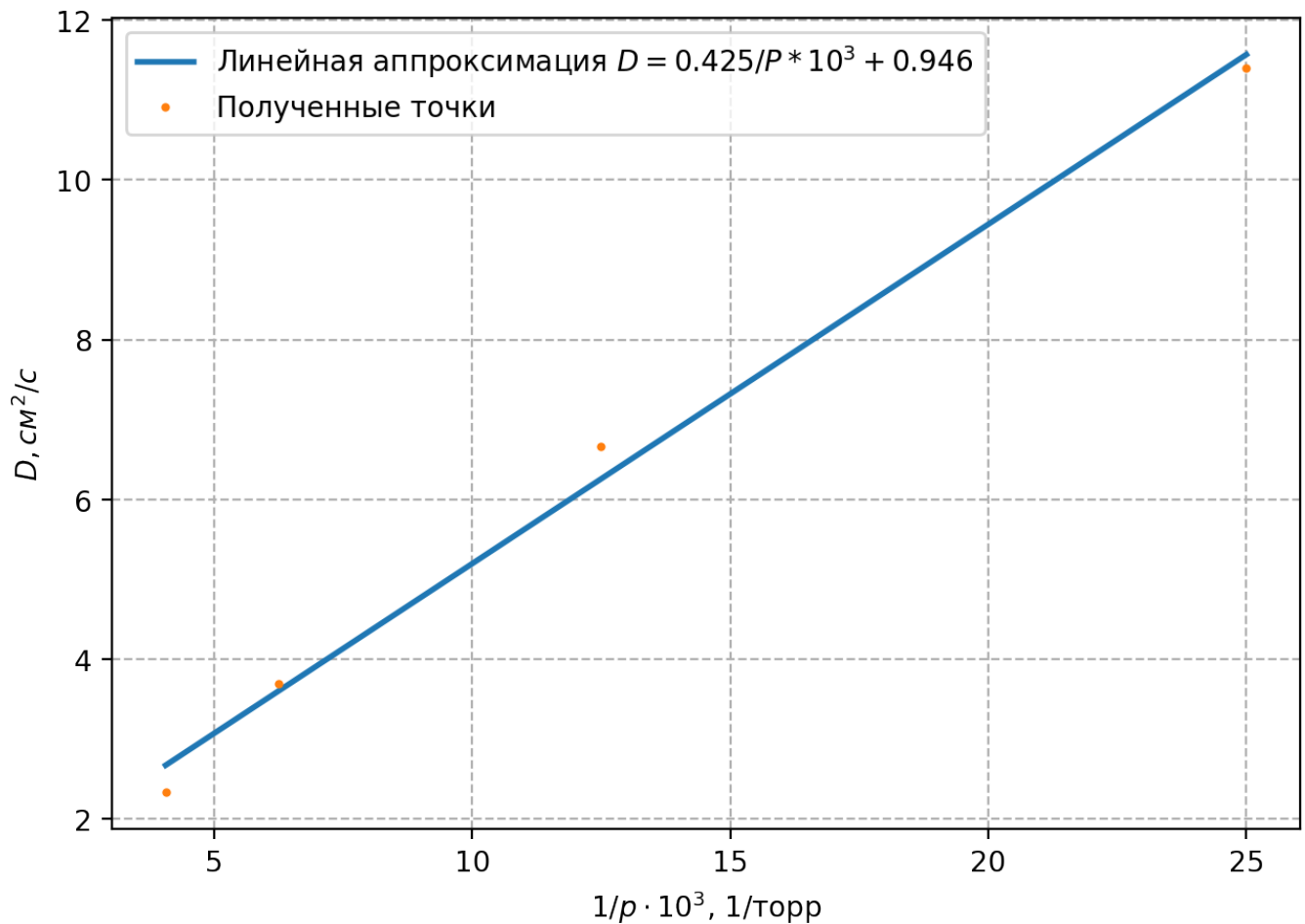
$$\varepsilon_\lambda = \varepsilon_\Pi = 0.13$$

где T – температура газа, μ_{He} – молярная масса гелия, P – давление в сосуде, Π - площадь эффективного сечения частиц, $r = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\Pi}{\pi}}$, $\sigma_r = \frac{\sigma_\Pi}{4} \sqrt{\frac{1}{\pi \Pi}}$.

Итак,

$$\lambda \approx 360 \pm 50 \text{ нм}, \Pi \approx (8.2 \pm 1.1) \cdot 10^{-20} \text{ м}^2, r \approx (0.80 \pm 0.05) \cdot 10^{-10} \text{ м}.$$

Табличное значение для размера молекулы $r = 1.0 \cdot 10^{-10} \text{ м}$.



2 Вывод

В данной работе было проверено, что закон $U = U_0 \cdot e^{\frac{-t}{\tau}}$ выполняется с хорошей точностью для малых давлений, для больших давлений – ощутимо хуже. Вероятно, это одна из причин возникшей в дальнейшем ошибки.

Так же в работе было найдено значение коэффициента диффузии гелия в воздухе, а так же оценены длина свободного пробега и размер молекулы гелия. К сожалению, результат не сошёлся с табличным. Характер ошибки не похож на погрешность какого-либо из производимых измерений, поэтому ошибка вероятней всего кроется в модели или способе измерения теплопроводности. В любом случае методика данной работы позволяет определить порядок вычисленных величин и подтвердить исследуемую зависимость.