

Исследование взаимной диффузии газов (2.2.1)

Иван Едигарьев,¹ 526т

¹Факультет Общей и Прикладной Физики,
Московский Физико-Технический Институт

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; секундомер.

Теория

Диффузией называется самопроизвольное перемешивание молекул, происходящее вследствие их теплового движения. В жидкости диффузия происходит быстрее, чем в твердых телах, а в газах — быстрее, чем в жидкостях. В тех случаях, когда изучается перемешивание молекул одного сорта, говорят о самодиффузии, а если перемешиваются разные молекулы — о взаимной (или концентрационной) диффузии.

Для исследования взаимной диффузии газов и определения коэффициента диффузии используется установка, изображенная на рис. 1. Два сосуда с объемами V_1 и V_2 соединены трубкой длины l и сечения S . Сосуды заполнены смесью двух газов

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:

где D — коэффициент взаимной диффузии газов, а j — плотность потока частиц. В наших условиях решение задачи упрощается благодаря тому, 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 одинаков. Поэтому $J = -D(\partial n / \partial x)$ не меняется вдоль

трубки. Следовательно,

$$J = -DS \frac{n_1 - n_2}{l}, \quad (2)$$

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

$$V_1 \Delta n_1 = -V_2 \Delta n_2 = J \Delta t = -DS \frac{n_1 - n_2}{l} \Delta t \quad (3)$$

Деля это равенство на Δt , получим

$$V_1 \frac{dn_1}{dt} = -DS \frac{n_1 - n_2}{l}, \quad V_2 \frac{dn_2}{dt} = DS \frac{n_1 - n_2}{l} \quad (4)$$

Разделив первое из этих уравнений на V_1 , а второе на V_2 и вычтя эти равенства друг из друга, найдем

$$\frac{dn_1}{dt} - \frac{dn_2}{dt} = -\frac{n_1 - n_2}{l} DS \left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right) \quad (5)$$

Введем новую переменную $n_1 - n_2$, после чего уравнение легко интегрируется:

$$n_1 - n_2 = (n_1 - n_2)_0 e^{-t/\tau} \quad (6)$$

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

$$\tau = \frac{V_1 V_2}{V_1 + V_2} \frac{l}{DS} \quad (7)$$

Формула (6) показывает, что разность концентраций убывает по экспоненциальному закону, и тем быстрее, чем меньше τ (постоянная времени процесса). Величина τ определяется геометрическими размерами установки (l, S, V_1, V_2) и величиной коэффициента диффузии D .

Для измерения концентраций в данной установке применяются датчики теплопроводности D_1 , D_2 (см. рис. 1) и используется зависимость теплопроводности газовой смеси от ее состава. Тонкая проволочка радиуса $r_{\text{пр}}$, протянутая вдоль оси стеклянного цилиндра радиуса $R_{\text{ц}}$, нагревается током. Тепло от проволочки к стенке цилиндра переходит главным образом вследствие теплопроводности газа, находящегося внутри цилиндра. Количество тепла, передающееся стенке в единицу времени, получим из уравнения:

$$Q = \kappa \frac{2\pi L}{\ln(R_{\text{ц}}/r_{\text{пр}})}(T_1 - T_2) \quad (8)$$

где κ — теплопроводность, L — длина нити, T_1 , T_2 — температуры проволочки и стенки. При заданном режиме нагревания ($Q = \text{const}$) температура проволочки и соответственно ее сопротивление определяются теплопроводностью газа и, следовательно, его составом.

Для измерения разности концентраций газов используется мостовая схема (рис. 2). 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, зависящий от разности концентраций.

Зависимость теплопроводности смеси газов от ее состава, вообще говоря, довольно сложна. Однако при достаточно малых изменениях концентраций можно ожидать, что величина тока, проходящего через гальванометр G , будет пропорциональна разности концентраций (первый член разложения функции в ряд Тейлора). Эксперименты показывают, что при разности концентраций, равной 15%, поправка к линейному закону не превышает 0,5%, что для наших целей вполне достаточно.

В процессе диффузии разность концентраций убывает по закону (6). По тому же закону изменяются во времени показания гальванометра (например, в делениях шкалы), т. е.

$$N = N_0 e^{-t/\tau}, \quad (9)$$

где N_0 — показание в начальный момент времени.

Отметим некоторые особенности методики, примененной в данной работе.

1. Для устранения тепловой конвекции датчик выполнен в виде длинной стеклянной трубки, внутри которой натянута нагреваемая током платиновая нить. Внутренняя полость датчика сообщается с объемом камеры через специально сделанные отверстия. Размер отверстий и объем датчика таковы, что скорость диффузии газов из объема сосуда в полость датчика значительно больше скорости диффузии из одного объема в другой. Таким образом, состав газа в датчике практически совпадает с составом газа в объеме.
2. В силу неполного обмена энергией между молекулами газа и поверхностью нити её температура несколько выше, чем температура прилегающих слоев газа на ее поверхности возникает температурный скачок (см. работу 2.2.2). Величина температурного скачка зависит от давления. Вследствие этого, а также потому, что датчики не абсолютно идентичны, баланс моста несколько зависит от давления. Для повышения точности опытов рекомендуется балансировать мост, заполнив установку воздухом при давлении, близком к рабочему.

Экспериментальная установка

Общий вид конструкции установки приведен на рис. 1. Схема электрических соединений показана на рис. 2. На рис. 3 изображена конструкция многоходового крана K_6 .

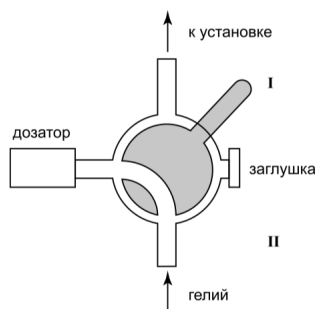


Рис. 3. Кран K_6

Установка состоит из двух сосудов V_1 и V_2 соединенных краном K_3 , форвакуумного насоса Ф.Н. с выключателем T , 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.

Давление гелия в трубопроводе больше атмосферного. Это необходимо для того, чтобы из-за возможных неплотностей в трубопроводе гелий оставался бы в нем без примесей воздуха. А система напуска гелия, особенно многоходовой кран K_6 , как правило, имеет утечки. 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. Подробно разрез крана K_6 приведен на рис. 3. На этом рисунке показано соединение трубопровода гелия с дозатором. Рычажок P (рис. 1 и 3), показанный пунктиром, находится в квадранте I. Для подачи гелия из дозатора в установку необходимо рычажок P перевести из квадранта I в квадрант II. Если при этом окажется, что однократной подачи недостаточно, то процедуру надо повторить. Если же окажется, что гелия напущено больше необходимого, излишки можно откачать форвакуумным насосом. Устройство крана K_6 не на всех установках одинаково, но на всех установках одинаков его принцип — гелий в установку подается малыми порциями.

Кран K_4 обладает повышенной вакуумплотностью. Как отмечалось выше, кран K_6 такой плотностью не обладает. Поэтому после заполнения сосудов V_1 и V_2 рабочей смесью кран K_4 надо обязательно закрыть, чтобы в рабочей части установки давление в процессе измерений сохранялось постоянным.

На рис. 2 приведена схема электрического соединения. D_1 и D_2 — сопротивления проволоч датчиков парциального давления, которые составляют одно плечо моста. Второе плечо моста составляют сопротивления r_1 , R_1 и r_2 , R_2 . $r_1 \leq R_1$, $r_2 \leq R_2$, 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 . Последовательно с гальванометром Γ , стоящим в диагонали моста, поставлен магазин сопротивлений M_R . Когда мост балансируют, магазин со-

противлений выводят на ноль. В процессе же составления рабочей смеси в сосудах V_1 и V_2 мост разбалансирован. Чтобы не сжечь при этом гальванометр, магазин M_R ставят на максимальное сопротивление.

Ход работы и задание

1. Ознакомьтесь с установкой.
 2. Включите питание электрической схемы установки рубильником В (рис. 2). Откройте краны K_1 , K_2 , K_3 (см. рис. 1).
 3. Очистите установку от всех газов, которые в ней есть. Для этого откройте кран K_4 . Включите форвакуумный насос (Ф.Н.) выключателем T , находящемся на насосе, и соедините насос с установкой, повернув ручку крана K_5 длинным концом рукоятки влево (на установку). Откачайте установку до давления $\sim 0,1$ торр, что достигается непрерывной работой насоса в течение 3–5 минут. Для прекращения откачки ручку крана K_5 поставьте длинным концом вверх. Если при этом выключите и форвакуумный насос, то ручку крана K_5 необходимо повернуть вправо, чтобы полость форвакуумного насоса была соединена с атмосферой. В противном случае масло, находящееся в форвакуумном насосе, может быть выдавлено из него и попасть в установку, что недопустимо.
 4. Затем в установку нужно напустить воздух до рабочего давления (вначале $P \sim 40$ торр), чтобы сбалансировать мост на рабочем давлении. Для этого (если насос выключен) рукоятку крана K_5 повернуть из положения вправо (воздух поступает в насос) в положение влево (воздух из насоса поступает в установку). Эту операцию надо повторить несколько раз, пока не будет достигнуто нужное давление. Если окажется, что воздуха напустили слишком много, излишки его откачать тем же насосом.
- Сбалансируйте мост. Балансировку моста начинайте при сопротивлении магазина

сопротивлений $M_R \sim 10^5$ Ом, добиваясь нулевых показаний гальванометра Г вначале с помощью ручки «грубо» (рис. 2) постепенно уменьшая сопротивление магазина до 0, а затем с помощью ручки «точно». Окончательный баланс моста проводите на диапазоне измерений гальванометра 1 мкА. Когда баланс достигнут, переключатели моста установить на максимум. Это необходимо сделать для того, чтобы в процессе последующих действий не сжечь гальванометр. Диапазон измерений самого гальванометра переведите на 10 мкА.

5. Заполните установку рабочей смесью: в сосуде V_2 должен быть воздух, а в сосуде V_1 — смесь воздуха, с гелием. Заполнение производится в следующем порядке:

а) Откачайте установку до $\sim 0,1$ торр.

б) Закройте краны K_2 и K_3 , убедитесь в том, что краны K_1 и K_4 открыты.

в) Заполните объем V_1 гелием до давления $0,2 P_{\text{рабочее}}$, т. е. ~ 4 торр. Давление гелия в трубопроводе немного выше атмосферного и, следовательно, много больше требуемых 4 торр. Поэтому соединять напрямую полость установки с трубопроводом гелия нельзя. Гелием наполняют сначала дозатор (маленький объём), а уже потом (см. рис. 3) дозатор соединяют с полостью установки. Эту операцию проводят с помощью крана K_6 , поворачивая его рукоятку из положения I в положение II и обратно до тех пор, пока не будет достигнуто нужное давление. Если давление гелия оказалось слишком большим, его излишки можно откачать насосом. Гелий можно откачать и весь, а затем вновь заполнить до нужного давления. Такая операция повысит надёжность того, что напущен чистый гелий, а не его смесь с воздухом. После заполнения ёмкости V_1 гелием кран K_1 необходимо закрыть, а из патрубков установки откачать оставшийся гелий до $\sim 0,1$ торр.

г) Откройте кран K_2 и с помощью крана K_5 заполните объём V_2 воздухом до давления $\sim 1,7 P_{\text{рабочее}}$. После этого закройте кран K_4 . Это необходимо сделать потому,

что его герметичность выше, чем у остальных соединений справа от него, и особенно у крана K_6 .

д) Уравняйте давление в объемах V_1 и V_2 , открыв кран K_1 при уже открытом кране K_2 (кран K_3 открывать пока нельзя). Не торопитесь закрывать краны K_1 и K_2 хотя бы потому, что в одном сосуде происходит адиабатическое сжатие, а в другом разрежение. Поэтому температура газов в одном сосуде будет повышаться, а в другом понижаться. Необходимо, чтобы исходное состояние было изотермическим. Пока идёт выравнивание давлений и температур, подготовьте измерительную схему к работе. Для этого, постепенно уменьшая величину сопротивления M_R , добейтесь такого состояния, чтобы стрелка гальванометра показывала $\sim 95\%$ делений от всей шкалы. Если и при $M_R = 0$ отклонение стрелки гальванометра мало, увеличьте чувствительность шкалы гальванометра, переключая последовательно с 10 мкА до 5 мкА или 1 мкА. Если у вас на эту процедуру уходит времени больше, чем 1–2 минуты, то прежде чем продолжать её дальше, закройте краны K_1 и K_2 . Затем закончите работу с гальванометром.

6. Приступите к измерениям. Откройте кран K_3 , включите секундомер и отмечайте, как изменяются показания гальванометра с течением времени. Процесс измерений продолжайте до тех пор, пока разность концентраций (показания гальванометра) не упадет на 30–50% (при этом должно быть снято не менее 10 точек).

7. Продолжайте аналогичные измерения (п. 3–6) при различных (3–4) значениях $P_{\text{рабочее}}$ в интервале 40–400 Торр.

8. Убедитесь, что процесс диффузии подчиняется закону (6). С этой целью для каждого из давлений постройте графики, откладывая по оси абсцисс время, а по оси ординат — логарифм от показаний гальванометра. Графики должны иметь вид прямых линий. По угловым коэффициентам экспериментальных прямых и известным

параметрам установки рассчитайте коэффициенты взаимной диффузии при выбранных вами давлениях.

9. Постройте график зависимости коэффициента диффузии от давления в координатах $D, 1/P$. График должен иметь вид прямой линии. Рассчитайте величину коэффициента диффузии при атмосферном давлении.

10. Оцените по полученным результатам длину свободного пробега и размер молекулы.

Измерения

1) Будем проводить измерения в градуировке вакуумметра:

$$1 \text{ техническая атмосфера} = 1 \text{ кгс/см}^2 = 96.0665 \text{ кПа},$$

$$760 \text{ мм. рт. ст} = 760 \text{ торр} = 101.325 \text{ кПа},$$

$$1 \text{ дел} = 7.35 \text{ торр}$$

Погрешность измерения гальванометра оценим из цены деления: $\sigma_P = 0.5 \text{ дел}$

б) Вычислим значение постоянной времени прогресса умноженной на величину коэффициента диффузии, или показателя параметров установки:

$$L/S = (5.5 \pm 0.5) \text{ 1/cm}$$

$$V_1 = V_2 = (1200 \pm 30) \text{ см}^3$$

$$M = \tau D = (3300 \pm 180) \text{ см}^2$$

в) В процессе измерений отнормируем показания гальванометра на 255 делений, тогда значение погрешности данных измерений можем принять: $\sigma_{\Delta n} = 1 \text{ дел}$

Погрешность измерения времени оценим из данных: $\sigma_t = 0.05 \text{ с}$

2) Измерения:

Параллельно с измерениями Δn будем вычислять значения $\ln \Delta n$.

$P = 40$ топ

t, s	0	12.3	24.61	36.91	49.22	61.52	73.83	86.13	98.43	110.74	123.04	135.35
	147.65	159.96	172.26	184.57	196.87	209.17	221.48	233.78	246.09	258.39	270.7	283
$\Delta n, \text{дел}$	255	248	241.4	235	226.8	220	210.2	200.9	194.1	189	184	178
	173	168	163	157	153	148	144	140	136	131.6	129	126
$\ln \Delta n$	0.000	-0.012	-0.024	-0.035	-0.051	-0.064	-0.084	-0.104	-0.119	-0.130	-0.142	-0.156
	-0.168	-0.181	-0.194	-0.211	-0.222	-0.236	-0.248	-0.260	-0.273	-0.287	-0.296	-0.306

$P = 80$ топ

t, s	0	19.83	39.65	59.48	79.3	99.13	118.96	138.78	158.61	178.43	198.26	218.09
	237.91	257.74	277.57	297.39	317.22	337.04	356.87	376.7	396.52	416.35	436.17	456
$\Delta n, \text{дел}$	255	249	243	237.5	231	225	220	209.1	204	200	195	190
	185	180.3	176	171.6	167	161	157.1	154	150	147	143	139
$\ln \Delta n$	0.000	-0.010	-0.021	-0.031	-0.043	-0.054	-0.064	-0.086	-0.097	-0.106	-0.117	-0.128
	-0.139	-0.151	-0.161	-0.172	-0.184	-0.200	-0.210	-0.219	-0.230	-0.239	-0.251	-0.264

$P = 115$ топ

t, s	0	29.87	59.74	89.61	119.48	149.35	179.22	209.09	238.96	268.83	298.7	328.57
	358.43	388.3	418.17	448.04	477.91	507.78	537.65	567.52	597.39	627.26	657.13	687
$\Delta n, \text{дел}$	255	249.1	241	235.4	227	222	216.8	211	204	198	192	185
	177	172	168	162	156	152	145.3	141.5	138	135	132.9	128
$\ln \Delta n$	0.000	-0.010	-0.025	-0.035	-0.051	-0.060	-0.070	-0.082	-0.097	-0.110	-0.123	-0.139
	-0.159	-0.171	-0.181	-0.197	-0.213	-0.225	-0.244	-0.256	-0.267	-0.276	-0.283	-0.299

$P = 192.5$ топ

t, s	0	28.22	56.43	84.65	112.87	141.09	169.3	197.52	225.74	253.96	282.17	310.39
	338.61	366.83	395.04	423.26	451.48	479.7	507.91	536.13	564.35	592.57	620.78	649
$\Delta n, \text{дел}$	255	252	249	245	243	239	236	232.5	229	223	220.8	218
	214	211.2	209	205.7	202	199	196	195	192	189	187	182
$\ln \Delta n$	0.000	-0.005	-0.010	-0.017	-0.021	-0.028	-0.034	-0.040	-0.047	-0.058	-0.063	-0.068
	-0.076	-0.082	-0.086	-0.093	-0.101	-0.108	-0.114	-0.117	-0.123	-0.130	-0.135	-0.146

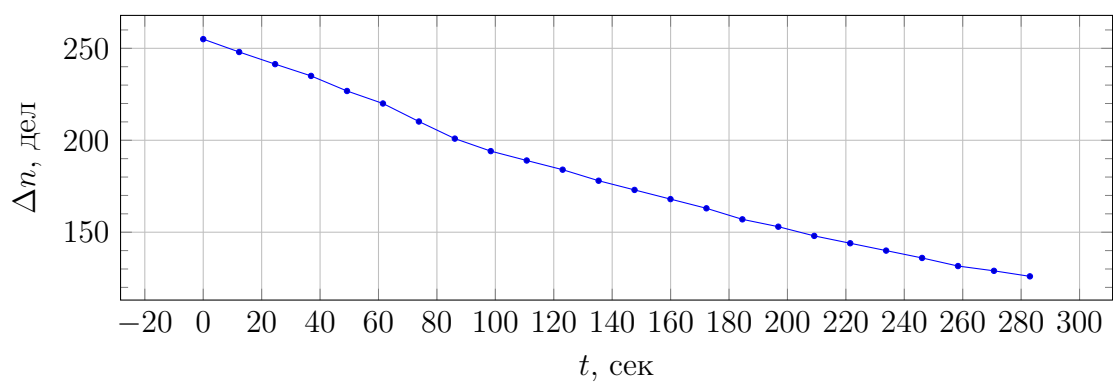
$P = 255$ топ

t, s	0	29.74	59.48	89.22	118.96	148.7	178.43	208.17	237.91	267.65	297.39	327.13
	356.87	386.61	416.35	446.09	475.83	505.57	535.3	565.04	594.78	624.52	654.26	684
$\Delta n, \text{дел}$	255	251	248	246	244	240	238	235	232	230	228	225
	222	216.4	211	207	204	203	200	198	197	195	192	190
$\ln \Delta n$	0.000	-0.007	-0.012	-0.016	-0.019	-0.026	-0.030	-0.035	-0.041	-0.045	-0.049	-0.054
	-0.060	-0.071	-0.082	-0.091	-0.097	-0.099	-0.106	-0.110	-0.112	-0.117	-0.123	-0.128

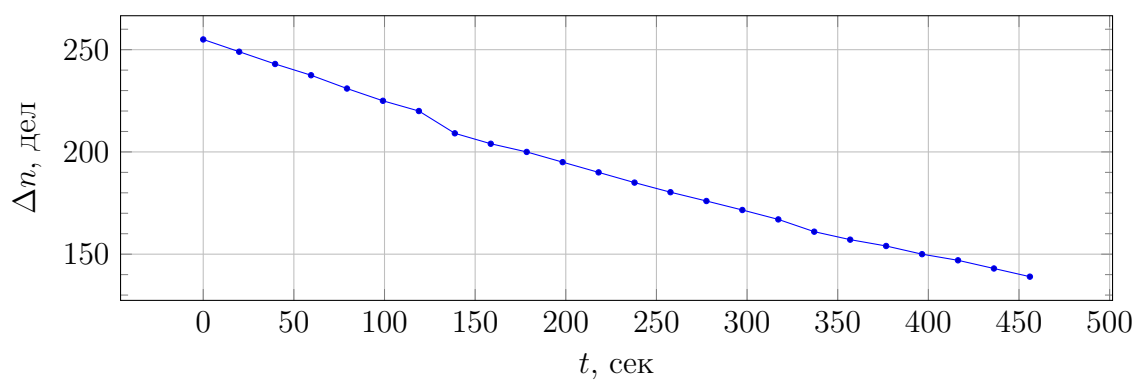
Обработка и Результаты

а) Построим графики в координатах Δn и t по данным измерений:

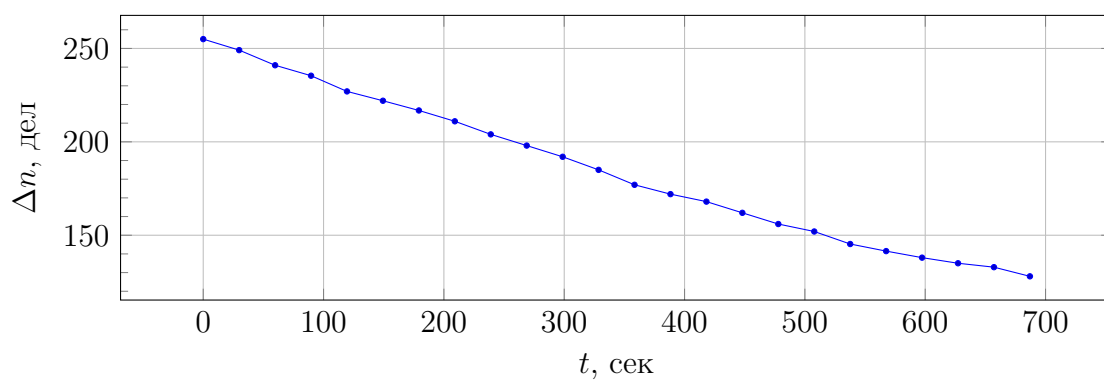
$P = 40$ торр

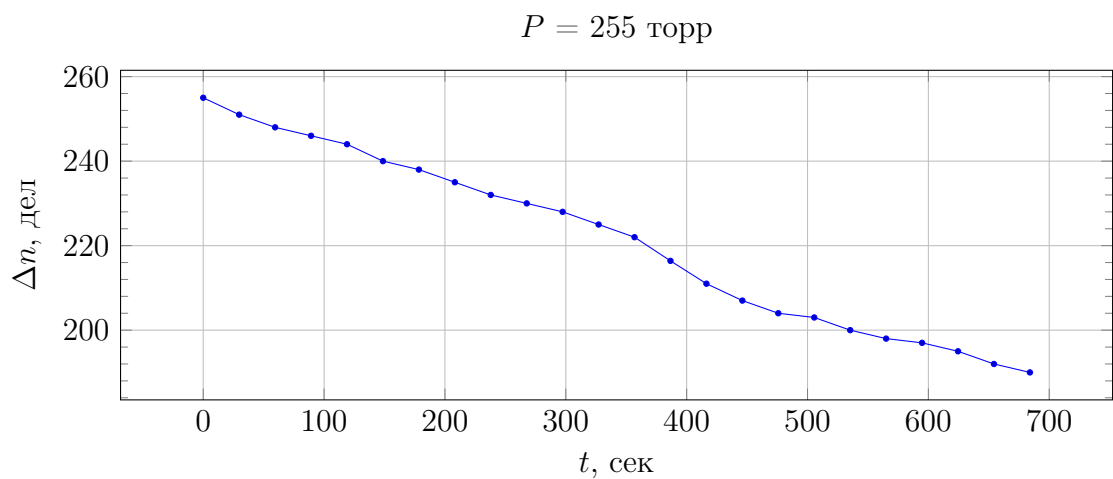
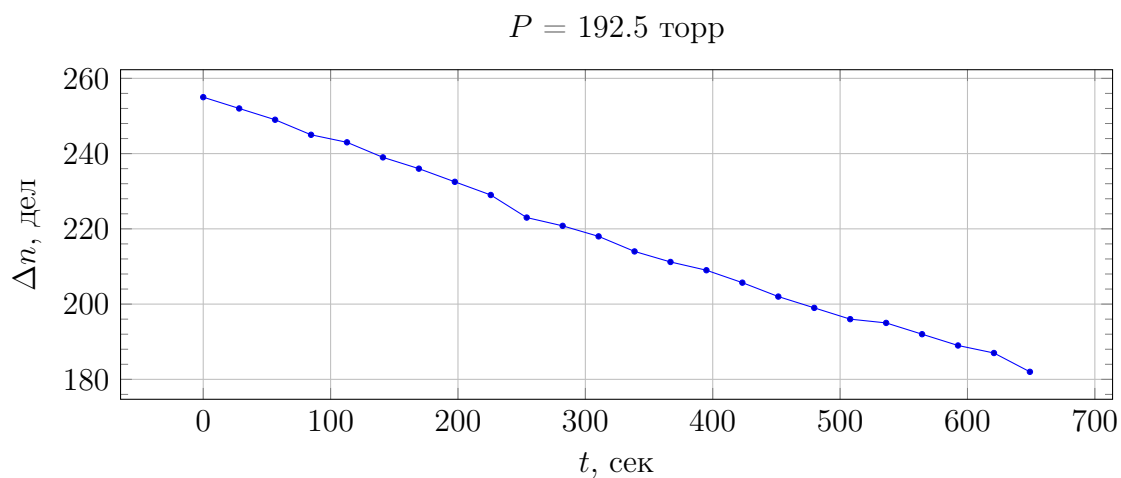


$P = 80$ торр



$P = 115$ торр

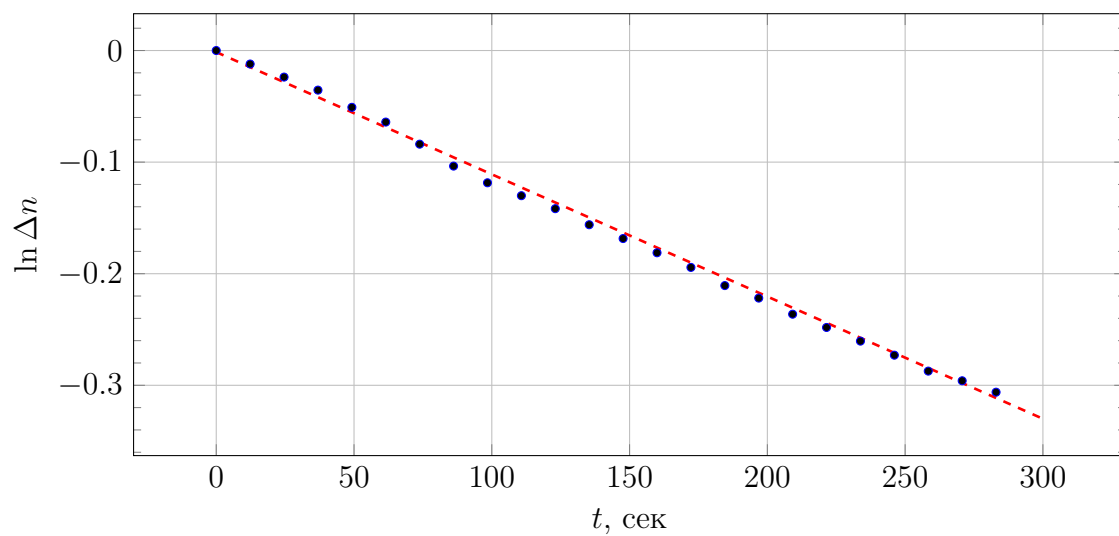




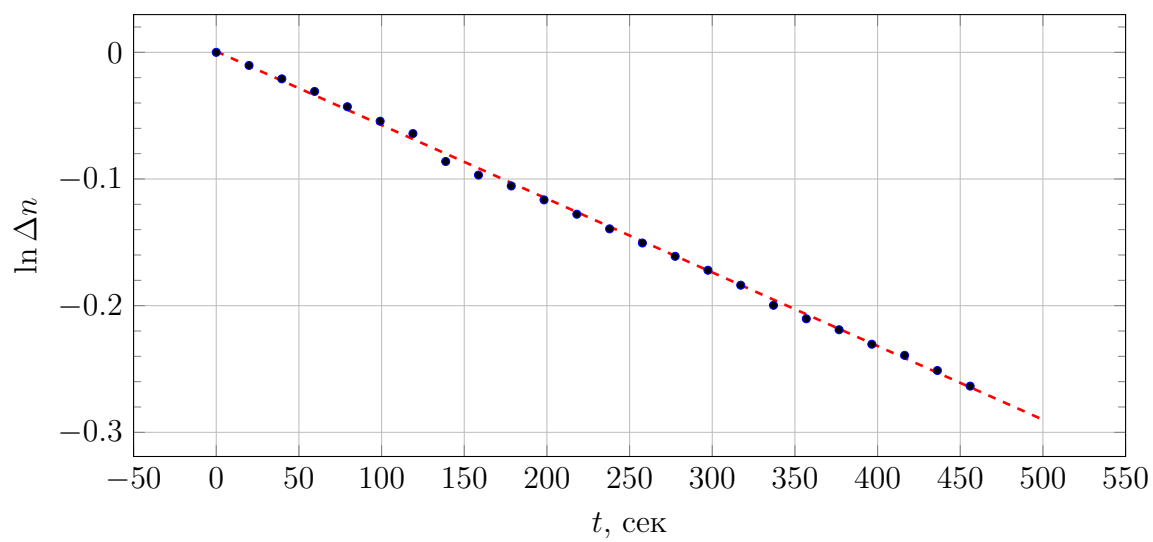
б) Перейдём от координат t и Δn к координатам t и $\ln \Delta n$ с учётом нормировки на 255 делений. Пересчитаем соответствующие погрешности и построим графики. Параллельно нанесём на графики аппроксимирующие прямые, полученные далее из анализа данных.

$$\overline{\sigma_{\ln \Delta n}^{stat}} = 8 \cdot 10^{-3}$$

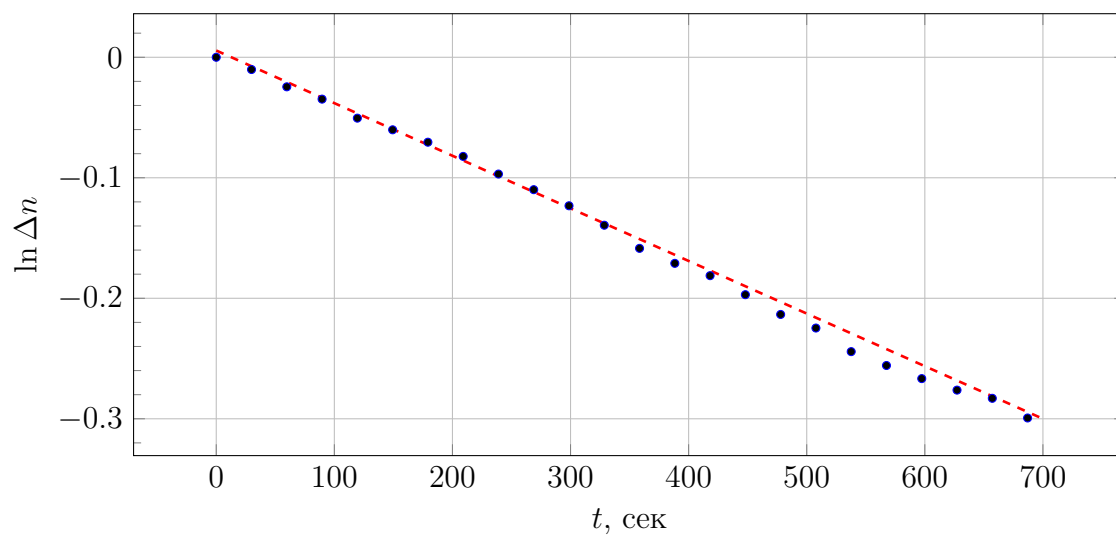
$P = 40$ торр



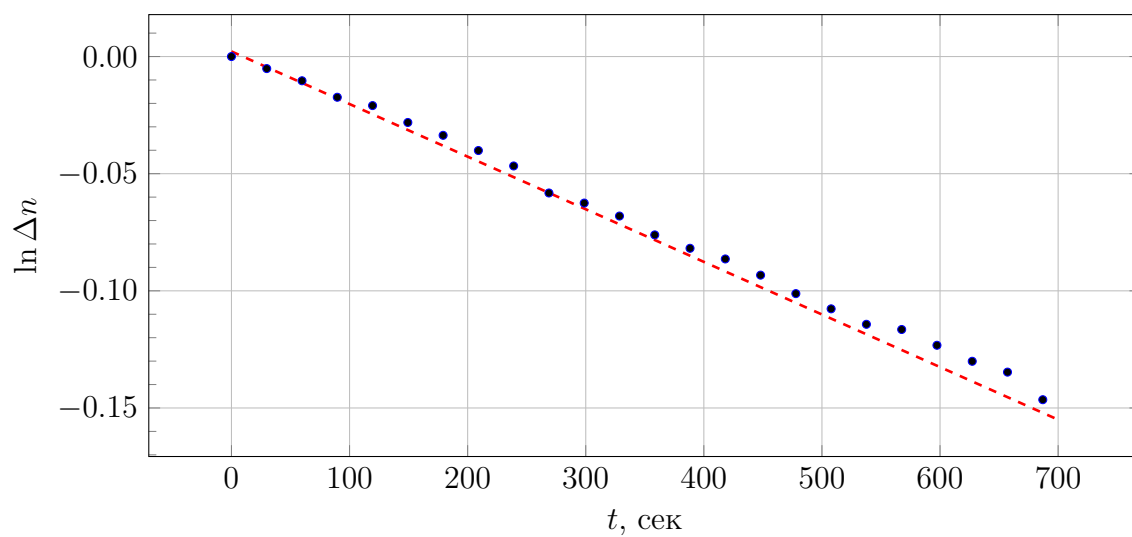
$P = 80$ торр

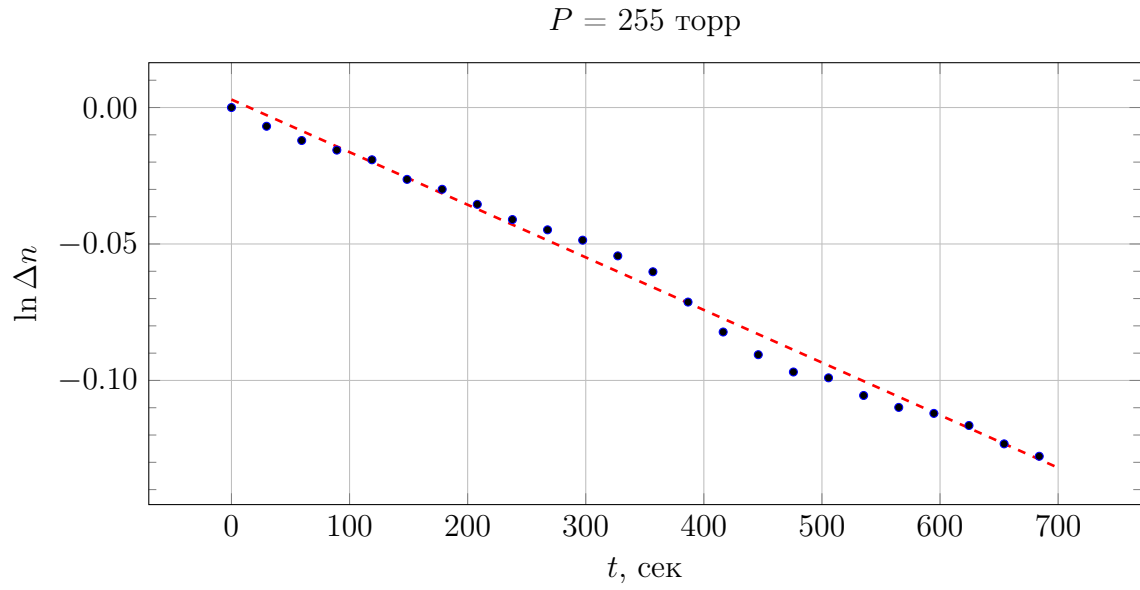


$P = 115$ торр



$P = 192.5$ торр





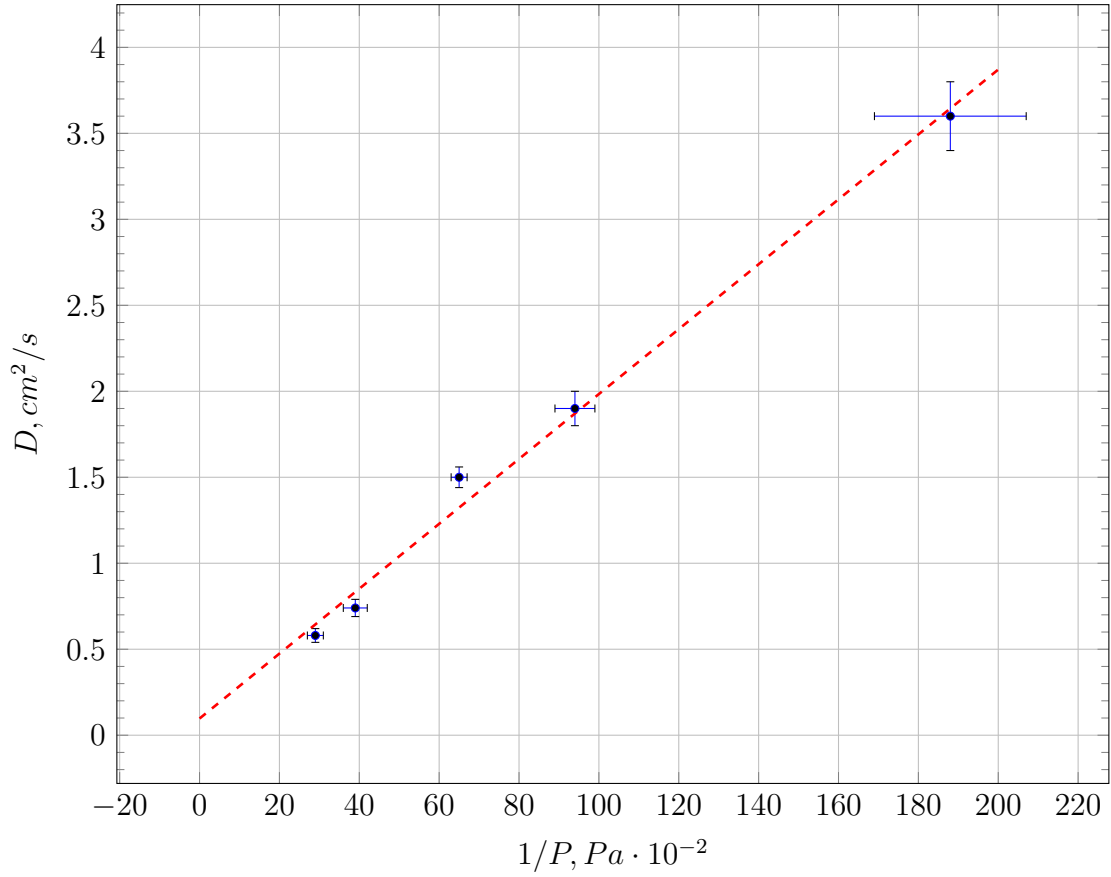
в) Воспользуемся методом регрессии и аппроксимируем данные в координатах $\ln \Delta n$ и t к виду $\ln \Delta n = w_1 \cdot t + w_0$. Отсюда по коэффициенту w_1 найдём $-1/\tau$ и соответственно получим ответ, а именно коэффициент диффузии D .

$P, \text{торр}$	$1/P, 10^{-4} \cdot 1/Pa$	$w_1, 1/s \cdot 10^{-3}$	$\sigma_{w_1} 1/s \cdot 10^{-3}$	$w_0 \cdot 10^{-3}$	$\sigma_{w_0} \cdot 10^{-3}$	χ	$D, cm^2/s$	$\sigma_D, cm^2/s$
40	1.88	-1.109	0.003	-1.4	0.2	0.1	3.6	0.2
80	0.94	-0.583	0.006	0.7	0.8	0.1	1.9	0.1
115	0.65	-0.45	0.01	5	2	0.1	1.5	0.06
192.5	0.39	-0.225	0.005	2	1	0.1	0.74	0.05
255	0.29	-0.194	0.006	3	1	0.2	0.58	0.04

г) Пересчитаем погрешности при переходе от P к $1/P$ как

$$\sigma_{1/P}^{stat} = (1/P^2) \cdot \sigma_P$$

и построим график в координатах D и $1/P$:



Аналогично воспользуемся методом регрессии и аппроксимируем данные в координатах D и $1/P$ к виду $D = w_1 1/P + w_0$. Отсюда найдём значение показателя диффузии при атмосферном давлении:

$$w_1 = (0.018 \pm 0.003) Pa \cdot 10^{-2} \cdot cm^2/s$$

$$w_0 = (0.097 \pm 0.131) cm^2/s$$

Тогда итоговый результат:

$$D(1 \text{ атм}) = (0.1 \pm 0.2) \text{ см}^2/\text{с}$$

д) Оценим из итогового коэффициента диффузии длину свободного пробега и размер молекулы при нормальных условиях:

$$\lambda = 3D\sqrt{\frac{\mu}{3RT}} = (0.3 \pm 0.3) 10^{-7} \text{ м}$$

$$d = \sqrt{\frac{kt}{P\lambda}} \sim 10^{-9} \text{ м}$$