Московский физико-технический институт

Лабораторная работа 2.2.1 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМНОЙ ДИФФУЗИИ ГАЗОВ

Отчёт студента группы Б02-303 Долговой Екатерины

Лабораторная работа 2.2.1

Исследование взаимной диффузии газов

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; компьютер для регистрации данных.

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 Φ ика: 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

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

где D — коэффициент взаимной диффузии компонентов.

В данной работе исследуется взаимная диффузия гелия и воздуха. Давление P и температура T в условиях опыта предполагаются неизменными: $P=(n_{He}+n_e)kT=const,$ где n_{He} и n_e — концентрации (объёмные плотности) диффундирующих газов. Поэтому для любых изменений концентраций справедливо $\Delta n_e = -\Delta n_{He}$.

Следовательно, достаточно ограничиться описанием диффузии одного из компонентов, например гелия n_{He} :

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

Приведём теоретическую оценку для коэффициента диффузии. В работе концентрация гелия, как правило, мала $(n_{He} \ll n_{e})$. Кроме того, атомы гелия существенно 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

$$D = \frac{1}{3}\lambda \bar{v},\tag{2}$$

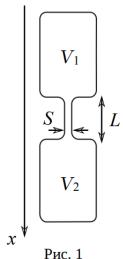
где $\bar{v}=\sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}$ —средняя тепловая скорость частиц примеси, $\lambda=\frac{1}{n_0\sigma}$ — их длина свободного пробега, n_0 — концентрация рассеивающих центров (фона), σ — сечение столкновения частиц примеси с частицами фона.

Оценим n_0 как $\frac{p}{kT}$, тогда при постоянной температуре T диффузия $D \propto \frac{1}{p}$. Это утверждение мы и будем проверять в работе.

Схема эксперимента

Для исследования взаимной диффузии газов и измерения коэффициента взаимной диффузии D используется два сосуда объемами V_1 и V_2 ($V_1 \approx V_2 \equiv V$), соединенные трубкой длины L и сечения S (рис. 1). 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.

Важно отметить, что диффузия — относительно медленный процесс, и для его наблюдения необходимо отсутствие конвекции, т. е. макроскопических течений газа. Для этого необходимо обеспечить равенство давлений и температур в сосудах до начала изме-



В общем случае концентрации компонентов n(t,x) зависят от как от координаты, так и времени. Задача упрощается, если объём соединительной трубки мал по сравнению с объёмами сосудов — тогда концентрации газов $n_1(t)$ и $n_2(t)$ 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 (оценку этого времени см. ниже флу (9)) в трубке установится стационарный поток частиц, одинаковый в каждом сечении трубки (в противном случае, если бы поток зависел от х, частицы бы накапливались в трубке, и процесс перестал бы быть стационарным). Применяя закон Фика в трубке, получим

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

Следовательно, распределение концентрации в трубке n(x) — линейная функция:

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

и плотность потока частиц всюду постоянна и равна

$$j = -D\frac{\Delta n}{L},\tag{4}$$

где $\Delta n = n_2 - n_1$ — разность концентраций гелия на концах трубки.

Теперь вернёмся к процессу выравнивания концентраций в сосудах. Частицы перетекают из сосуда 2 в сосуд 1 по трубке и концентрации $n_1(t)$ и $n_2(t)$ 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), (4). Такое приближение называют 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 $N_1=n_1 V$ и $N_2=n_2 V$. Произведение плотности потока (4) на площадь сечения трубки S даёт количество частиц, пересекающих в единицу времени любое поперечное сечение трубки. Поэтому

$$\frac{dN_1}{dt} = jS, \quad \frac{dN_2}{dt} = -jS. \tag{5}$$

Выразим отсюда скорость изменения Δn . Вычитая из второго равенства первое и деля результат на объём сосуда V, с учетом (4) получим

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

где введено обозначение

$$\tau = \frac{VL}{2DS}.\tag{7}$$

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

$$\Delta n = \Delta n_0 e^{-t/\tau},\tag{8}$$

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 $\mathit{закону}$ Эйнштейна-Смолуховского по порядку величины равно

$$\tau_{\text{диф}} \sim L^2/2D.$$
 (9)

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

Кроме того, если сосуды расположены вертикально, может возникнуть вопрос о влиянии силы тяжести на диффузию. Влиянием гравитации можно пренебречь, если перепад потенциальной энергии в сосуде много меньше энергии теплового движения частиц $mgh \ll kT$. Нетрудно проверить, что для молекулярной диффузии в нашем эксперименте это выполняется с большим запасом.

Методика измерений

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

$$\Delta k = k(n_2) - k(n_1) \approx const \cdot \Delta n.$$

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. 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, подсоединенного к диагонали моста, будут пропорциональны разности концентраций примеси: $U \propto \Delta k \propto \Delta n$. В процессе диффузии разность концентраций убывает по закону (8), и значит по тому же закону изменяется напряжение:

$$U = U_0 e^{-t/\tau},\tag{10}$$

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.

Экспериментальная установка

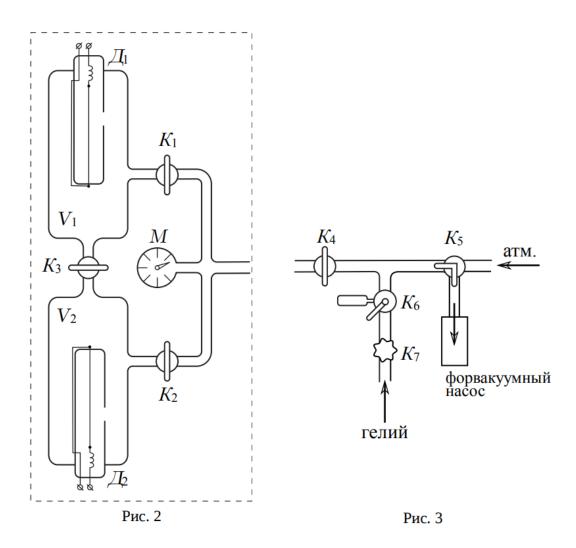
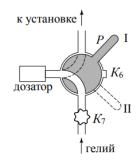


Схема измерительной части установки приведена на рис. 2. Она соединена с системой откачки и напуска воздуха и гелия. Для откачки используется форвакуумный насос. Конструкции системы откачки и напуска могут быть различны в зависимости от установки (схемы и описания см. на столах); один из вариантов изображен на рис. 3. Зависимость U(t) будем снимать с помощью компьютерной программы.

Измерительная часть установки состоит из двух сосудов V_1 и V_2 , размещённых вертикально. Краны $_1$ и K_2 служат для управления откачкой и подачей воздуха/гелия в сосуды. Диффузия осуществляется через тонкую короткую трубку, соединяющую сосуды, осна-



Гелий содержится в баллоне (не изображен на рис.) под давлением, превышающим атмосферное. Для предотвращения избыточного расхода гелия и его неконтролируемого проникания в установку предусмотрен металлический кран 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)

Рис. 4 (рис. 4). Датчики теплопроводности $Д_1$ и $Д_2$, расположенные в сосудах V_1 и V_2 соответственно, включены в мостовую электрическую схему согласно рис. 5. В одну из диагоналей моста включён высокочувствительный вольтметр (гальванометр) Γ , к другой подключается источник небольшого постоянного напряжения. Сопротивления проволок датчиков составляют одно из плеч моста. Второе плечо составляют переменные сопротивления R_1 , R_2 и R, служащие для установки показаний вольтметра Γ на нуль (балансировка моста). Сопротивления R_1 , R_2 спарены (их подвижные контакты находятся на общей оси) и изменяются одновременно при повороте ручки грубой

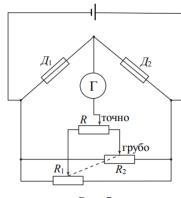
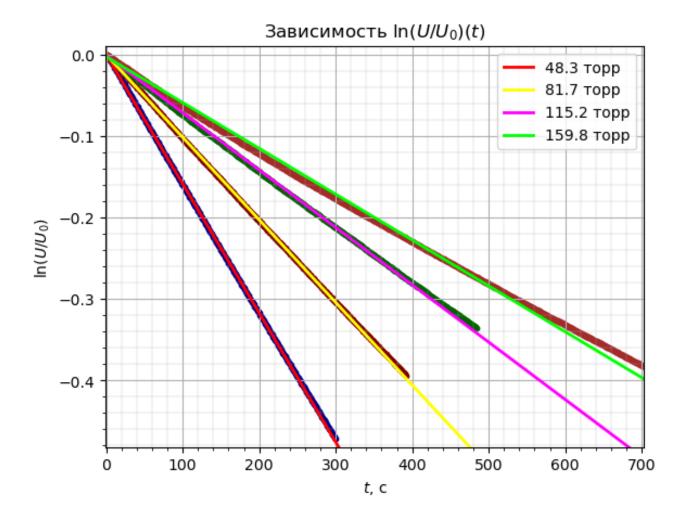


Рис. 5

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 проводится измерения).

Ход работы

- 1. Внимательно ознакомимся с конструкцией вашей установки.
- 2. Подготовим установку к работе, включив питание датчиков и измерительного моста, проверив все краны и откачав воздух из установки.
- 3. Сбалансируем мост при предполагаемом «рабочем» давлении. Для начала возьмем за рабочее давление давление в 40 торр.
- 4. Приготовим рабочие смеси для проведения измерений. Для этого в верхний сосуд запустим гелий, в нижний воздух. Далее уравняем давления до рабочего.
- 5. Процесс диффузии начнётся после открывания крана ₃. Подготовим компьютерную программу для снятия показаний и откроем кран. Измерения останавливаем, когда напряжение упадет более, чем на 30%.
- 6. Повторим измерения для еще трех выбранных нами значений рабочего давления: 80, 120 и 160 торр.
- 7. Не делали.
- 8. Убедимся, что процесс диффузии подчиняется закону (8). С этой целью для каждого из рабочих давлений построим графики зависимости U(t) в логарифмическом масштабе по оси ординат.



По угловым коэффициентам и известным геометрическим параметрам установки рассчитаем коэффициенты взаимной диффузии при выбранных рабочих давлениях (см. формулу (6)). Оценим погрешности результатов.

Указанные параметры установки:

$$L/S = (15, 0 \pm 0, 1) \text{ cm}^{-1}$$

 $V_1 = V_2 = V = (800 \pm 5) \text{ cm}^3$

Для 48,3 торр:

$$k = \frac{\langle xy \rangle}{\langle x^2 \rangle} = -0,001585 \text{ c}^{-1}$$

$$\sigma_k^{\text{MHK}} = \frac{1}{\sqrt{n}} \sqrt{\frac{\langle y^2 \rangle}{\langle x^2 \rangle} - k^2} = 4,8 \cdot 10^{-7} \text{ c}^{-1}$$

$$\varepsilon_k^{\text{MHK}} = \frac{\sigma_k^{\text{MHK}}}{k} = 0,0003$$

$$\varepsilon_k^{\text{KOCB}} = \sqrt{(\varepsilon_t)^2 + (\varepsilon_{ln(U/U_0)})^2} \approx = \varepsilon_t = 0,007$$

$$\varepsilon = \sqrt{(\varepsilon_k^{\text{MHK}})^2 + (\varepsilon_k^{\text{KOCB}})^2} = 0,007$$

$$\tau = -\frac{1}{k} = 631 \text{ c}$$
$$\varepsilon_{\tau} = \varepsilon_{k} = 0,007$$
$$\sigma_{\tau} = \varepsilon_{\tau}\tau = 5 \text{ c}$$

$$D = \frac{VL}{2\tau S} = 9,51 \frac{\text{cm}^2}{\text{c}}$$

$$\varepsilon_D = \sqrt{(\varepsilon_V)^2 + (\varepsilon_{L/S})^2 + (\varepsilon_\tau)^2} = 0,01$$

$$\sigma_D = \varepsilon_D D = 0,09 \frac{\text{cm}^2}{\text{c}}$$

окончательный результат:

$$D = (9, 51 \pm 0, 09) \; \frac{\text{cm}^2}{\text{c}}$$

Аналогично проделаем измерения для остальных давлений.

Для 81,7 торр:

$$k = -0,001013 \text{ c}^{-1}$$

$$\sigma_k^{\text{MHK}} = 3, 2 \cdot 10^{-7} \text{ c}^{-1}$$

$$\varepsilon_k^{\text{MHK}} = 0,0003$$

$$\varepsilon_k^{\text{KOCB}} = 0,005$$

$$\varepsilon = \sqrt{(\varepsilon_k^{\text{MHK}})^2 + (\varepsilon_k^{\text{KOCB}})^2} = 0,005$$

$$\tau = -\frac{1}{k} = 987 \text{ c}$$

$$\varepsilon_\tau = \varepsilon_k = 0,005$$

$$\sigma_\tau = \varepsilon_\tau \tau = 6 \text{ c}$$

$$D = \frac{VL}{2\tau S} = 6,08 \frac{\text{cm}^2}{\text{c}}$$

$$\varepsilon_D = \sqrt{(\varepsilon_V)^2 + (\varepsilon_{L/S})^2 + (\varepsilon_\tau)^2} = 0,008$$

$$\sigma_D = \varepsilon_D D = 0,05 \frac{\text{cm}^2}{\text{c}}$$

окончательный результат:

$$D = (6,08 \pm 0,05) \, \frac{\text{cm}^2}{\text{c}}$$

Для 115,2 торр:

$$k = -0,000704 \text{ c}^{-1}$$
 $\sigma_k^{\text{MHK}} = 4, 4 \cdot 10^{-7} \text{ c}^{-1}$
 $\varepsilon_k^{\text{MHK}} = 0,0006$
 $\varepsilon_k^{\text{KOCB}} = 0,005$

$$\varepsilon = \sqrt{(\varepsilon_k^{\text{MHK}})^2 + (\varepsilon_k^{\text{kocb}})^2} = 0,005$$

$$\tau = -\frac{1}{k} = 1420 \text{ c}$$

$$\varepsilon_\tau = \varepsilon_k = 0,005$$

$$\sigma_\tau = \varepsilon_\tau \tau = 7 \text{ c}$$

$$D = \frac{VL}{2\tau S} = 4,23 \frac{\text{cm}^2}{\text{c}}$$

$$\varepsilon_D = \sqrt{(\varepsilon_V)^2 + (\varepsilon_{L/S})^2 + (\varepsilon_\tau)^2} = 0,005$$

$$\sigma_D = \varepsilon_D D = 0,02 \frac{\text{cm}^2}{\text{c}}$$

окончательный результат:

$$D = (4, 23 \pm 0, 02) \; \frac{\text{cm}^2}{\text{c}}$$

Для 159,8 торр:

$$k = -0,000562 \text{ c}^{-1}$$

$$\sigma_k^{\text{MHK}} = 6, 4 \cdot 10^{-7} \text{ c}^{-1}$$

$$\varepsilon_k^{\text{MHK}} = 0,0011$$

$$\varepsilon_k^{\text{KOCB}} = 0,005$$

$$\varepsilon = \sqrt{(\varepsilon_k^{\text{MHK}})^2 + (\varepsilon_k^{\text{KOCB}})^2} = 0,005$$

$$\tau = -\frac{1}{k} = 1779 \text{ c}$$

$$\varepsilon_\tau = \varepsilon_k = 0,005$$

$$\sigma_\tau = \varepsilon_\tau \tau = 9 \text{ c}$$

$$D = \frac{VL}{2\tau S} = 3,37 \frac{\text{cm}^2}{\text{c}}$$

$$\varepsilon_D = \sqrt{(\varepsilon_V)^2 + (\varepsilon_{L/S})^2 + (\varepsilon_\tau)^2} = 0,005$$

$$\sigma_D = \varepsilon_D D = 0,02 \frac{\text{cm}^2}{\text{c}}$$

окончательный результат:

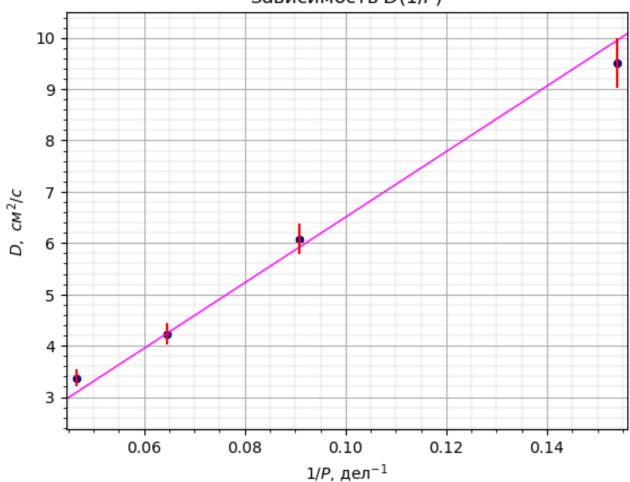
$$D = (3, 37 \pm 0, 02) \frac{\text{cm}^2}{c}$$

9. Построим график зависимости коэффициента диффузии от обратного давления в координатах D(1/P).

$$D(\frac{1}{P}) = \frac{k}{P} + b$$

$D, \text{ cm}^2/\text{c}$	$P_{\scriptscriptstyle \mathrm{M}}$, дел	Р, дел
9,51	95,0	6,5
6,08	90,5	11,0
4,23	86,0	15,5
3,37	80,0	21,5





$$k = (63, 9 \pm 1, 5) \frac{\text{см}^2}{\text{с дел}}$$
 $b = (0, 11 \pm 0, 06) \frac{\text{см}^2}{\text{с}}$

При давлении в комнате 754,2 торра вакуумметр показывал 101,5 деление. Тогда нормальное атмосферное давление соответствует показаниям примерно 102,5 деления. Экстраполируем график к атмосферному давлению, оценим соответствующий коэффициент диффузии.

$$\sigma_D = \sqrt{(\sigma_{k/P})^2 + (\sigma_b)^2}$$
$$\sigma(k/P) = \frac{k}{P} \sqrt{(\varepsilon_k)^2 + (\varepsilon_P)^2}$$

Он составит $D_{\text{атм}}=(0,73\pm0,06)~\frac{\text{см}^2}{\text{c}}.$ Сравним результат с табличным: $0,62~\frac{\text{см}^2}{\text{c}}.$

Видим, что мы недалеки от правды.

- 10. Не делали.
- 11. По полученным результатам оценим длину свободного пробега атомов гелия в воздухе λ_{He} в условиях эксперимента, а также эффективное сечение столкновений атомов гелия с молекулами воздуха $\sigma_{He-возд}$.

$$\lambda_{He} = \frac{3D}{\bar{v}}, \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}$$

$$\lambda_{He} \approx 10^{-7} \text{ M} = 100 \text{ HM}$$

$$\sigma_{He-\text{возд}} = \frac{1}{n_0 \sigma} \approx \frac{kT}{P\lambda} \approx 3 \cdot 10^{-19} \text{m}^2 = 0,3 \text{ нм}^2$$

Вывод

Мы измерили зависимость концентрации гелия в воздухе от времени с помощью датчиков теплопроводности при разных начальных давлениях смеси газов, определили коэффициент диффузии по результатам измерений.