

Лабораторная работа 2.2.1
Исследование взаимной диффузии газов

Красоткина Виктория

27 февраля 2023 г.

1 Аннотация

1.1 Цель работы

Цель работы:

- регистрация зависимости концентрации гелия в воздухе от времени с помощью датчиков теплопроводности при разных начальных давлениях смеси газов;
- определение коэффициента диффузии по результатам измерений.

1.2 Используемое оборудование

В работе используются:

- измерительная установка;
- форвакуумный насос;
- баллон с газом (гелий);
- манометр;
- источник питания;
- магазин сопротивлений;
- гальванометр;
- секундомер.

1.3 Теоретическое введение

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

$$j_a = -D \frac{\partial n_a}{\partial x}, \quad j_b = -D \frac{\partial n_b}{\partial x}, \quad (1)$$

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 ($\frac{\partial n}{\partial x} = 0$).

В данной работе исследуется взаимная диффузия гелия и воздуха. Давление P и температура T в условиях опыта предполагаются неизменными:

$P = (n_{He} + n_b)k_B T = const$, где n_{He} и n_b — концентрации (объёмные плотности) диффундирующих газов. Поэтому для любых изменений концентраций справедливо

$\Delta n_{\text{в}} = -\Delta n_{\text{He}}$. Следовательно, достаточно ограничиться описанием диффузии одного из компонентов, например гелия

$$n_{\text{He}} : j_{\text{He}} = -D \frac{\partial n_{\text{He}}}{\partial x} \quad (2)$$

Приведём теоретическую оценку для коэффициента диффузии. В работе концентрация гелия, как правило, мала ($n_{\text{He}} \ll n_{\text{в}}$). Кроме того, атомы гелия существенно легче молекул, составляющих воздух ($\mu_{\text{He}} \ll \mu_{\text{N}_2}, \mu_{\text{O}_2}$), 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

$$D = \frac{1}{3} \lambda \bar{v}, \quad (3)$$

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.

В общем случае необходимо учитывать диффузию каждого из компонентов. Более подробное рассмотрение показывает, что для бинарной смеси формула (2) сохраняется, если 1) под λ понимать величину $\lambda = \frac{1}{n_{\Sigma} \cdot \sigma}$, где $n_{\Sigma} = n_{\text{He}} + n_{\text{в}} = \frac{P}{k_{\text{B}}T}$ – полная концентрация частиц, и 2) под \bar{v} понимать среднюю относительную скорость частиц разных сортов. Для бинарной смеси, как в нашем случае, $\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_{\text{B}}T}{\pi\bar{m}}}$, где \bar{m} – приведённая масса частиц смеси.

Таким образом, теория предсказывает, что коэффициент диффузии бинарной смеси обратно пропорционален давлению в системе $D \propto \frac{1}{P}$, и не зависит от пропорций компонентов, что и предлагается проверить в работе экспериментально.

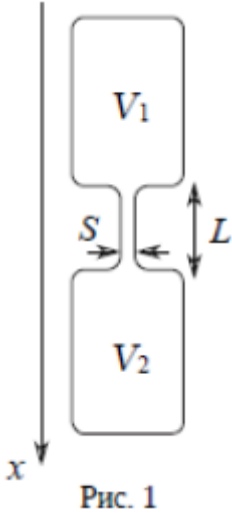
2 Экспериментальная установка

Для исследования взаимной диффузии газов и измерения коэффициента взаимной диффузии D используется два сосуда объёмами V_1 и V_2 ($V_1 \approx V_2 \equiv V$), соединённые 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 измерений.

В общем случае концентрации компонентов $n(t, x)$ зависят как от координаты, так и от 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 ф-лу (9)) в трубке установится стационарный поток частиц, одинаковый в каждом сечении трубки (в противном случае, если бы поток зависел от x , частицы бы накапливались в трубке, и процесс перестал бы быть стационарным). Применяя закон Фика в трубке, получим

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

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

$$n(x) = \frac{\Delta n}{L} x \quad (4)$$

и плотность потока частиц всюду постоянна и равна

$$j = -D \frac{\Delta n}{L}, \quad (5)$$

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 (4), (5). 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 (5) на площадь сечения трубки S даёт количество частиц, пересекающих в единицу времени любое поперечное сечение трубки. Поэтому

$$\frac{dN_1}{dt} = jS, \quad \frac{dN_2}{dt} = -jS. \quad (6)$$

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

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} = -\frac{\Delta n}{\tau}, \quad (7)$$

где введено обозначение

$$\tau = \frac{1}{D} \frac{VL}{2S}. \quad (8)$$

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

$$\Delta n = \Delta n_0 e^{-t/\tau}, \quad (9)$$

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 закону Эйнштейна–Смолуховского по порядку величины равно

$$\tau_{\text{диф}} \sim \frac{L^2}{2D}. \quad (10)$$

Таким образом, необходимо выполнение неравенства $\tau \gg \tau_{\text{диф}}$, что с учётом (8) и (10) может быть переписано как $SL \ll V$, то есть объём трубки должен быть много меньше объёма 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 $mgh \ll k_B T$. Нетрудно проверить, что для молекулярной диффузии в нашем эксперименте это выполняется с большим запасом.

3 Методика измерений

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

$$\Delta \kappa = \kappa(n_2) - \kappa(n_1) \approx \text{const} \cdot \Delta n.$$

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 проволока, протянутая вдоль оси стеклянного цилиндра, нагревается током. Внутренняя полость датчика сообщается с объёмом камеры через отверстия, размеры которых таковы, что скорость диффузии из объёма сосуда в полость датчика значительно больше скорости диффузии из одного объёма в другой. Таким образом, состав газа в датчике практически совпадает с составом газа в объёме. Тепло от проволоки к стенке цилиндра передаётся главным образом за счёт теплопроводности газа, находящегося внутри цилиндра. При заданной мощности нагревания приращение температуры проволоки 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

различия в составах смесей показания вольтметра, подсоединённого к диагонали моста, будут пропорциональны разности концентраций примеси: $U \propto \Delta\kappa \propto \Delta n$. В процессе диффузии разность концентраций убывает по закону (8), и значит по тому же закону изменяется напряжение:

$$U = U_0 e^{-t/\tau}, \quad (11)$$

где U_0 — показание гальванометра в начальный момент времени. Измеряя экспериментально зависимость $U(t)$, можно получить характерное время процесса τ , откуда по формуле (8) определить коэффициент диффузии D .

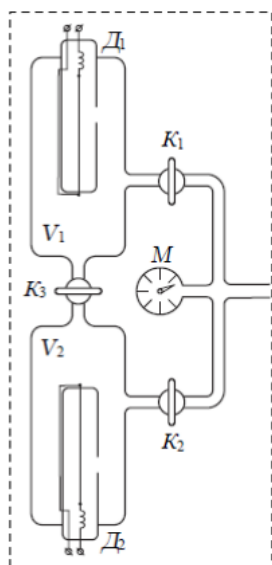


Рис. 2

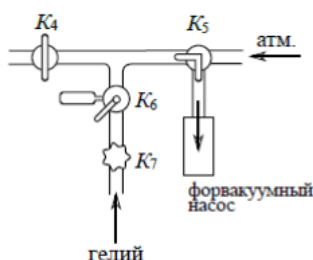


Рис. 3

4 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 изображён на рис. 3. Часть установок компьютеризировано, что позволяет записывать зависимость показаний вольтметра $U(t)$ в реальном времени (на остальных установках фиксация $U(t)$ ведётся вручную с помощью секундомера).

Измерительная часть установки состоит из двух сосудов V_1 и V_2 , размещённых вертикально. Краны K_1 и K_2 служат для управления откачкой и подачей воздуха/гелия в сосуды. Диффузия осуществляется через тонкую короткую трубку, соединяющую сосуды, оснащённую краном K_3 . К соединительным трубкам подключен манометр M , измеряющий разность давлений между соединительными трубками и атмосферой, и позволяющий измерять давления в разных частях системы (в зависимости от положения кранов).

Выравнивание давлений в сосудах V_1 и V_2 без изменения состава газов в них может быть осуществлено через обводные трубки посредством кратковременного открытия кранов K_1 и K_2 (при закрытом K_3).

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 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.

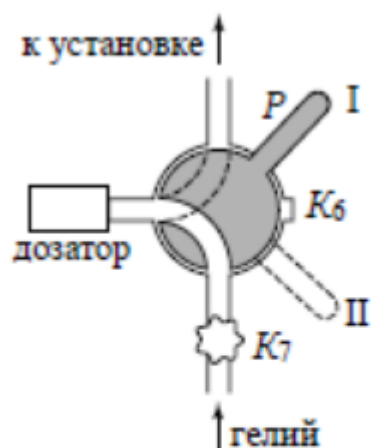


Рис. 4

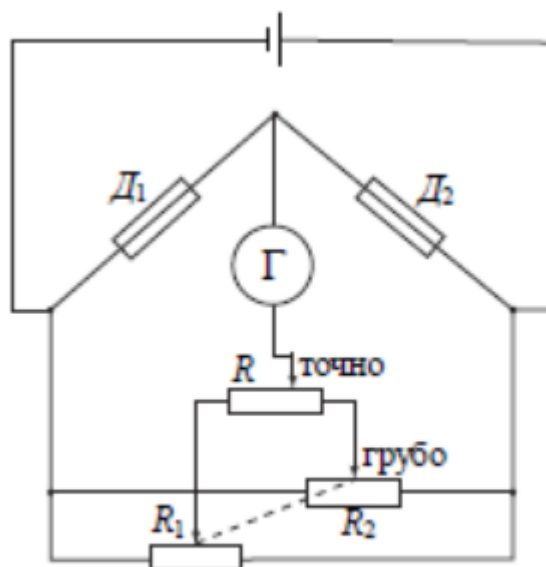


Рис. 5

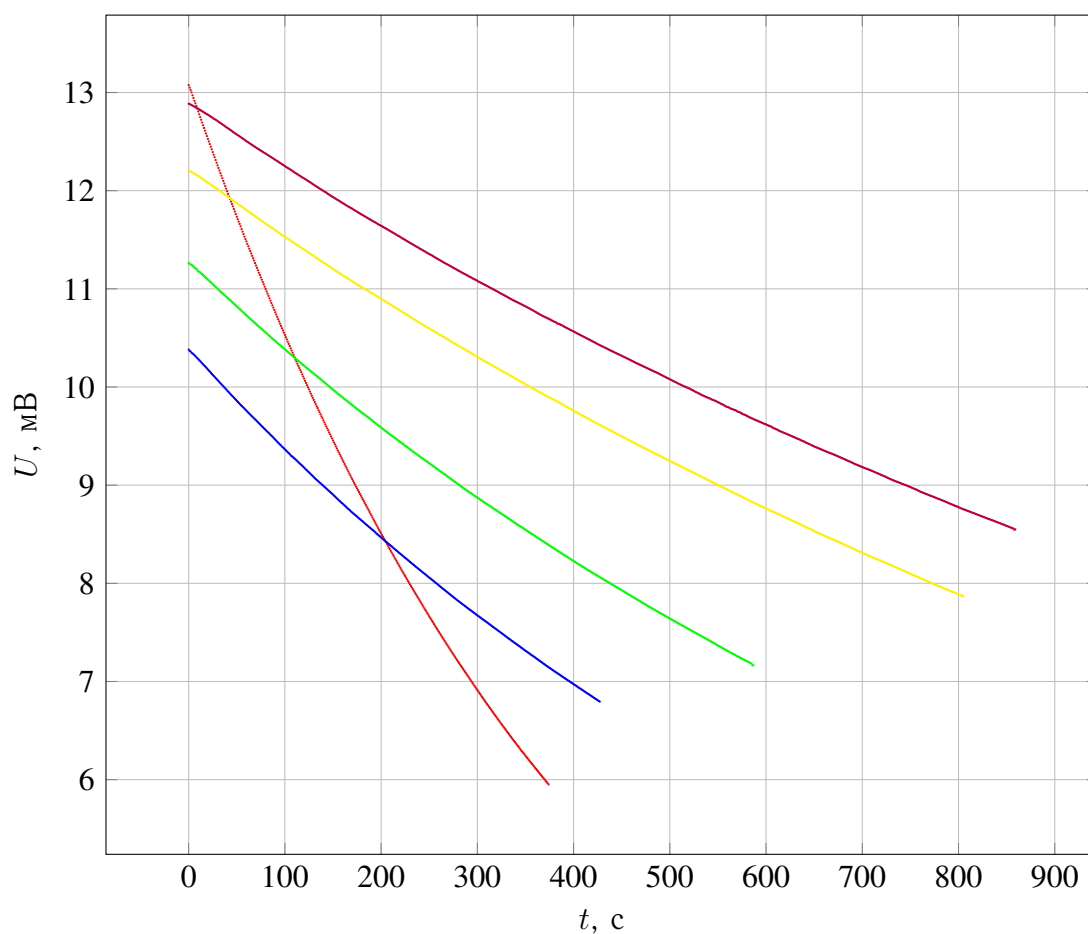
Датчики теплопроводности D_1 и D_2 , расположенные в сосудах V_1 и V_2 соответственно, включены в мостовую электрическую схему согласно рис. 5. В одну из диагоналей моста включён высокочувствительный вольтметр (гальванометр) Γ , к другой подключается источник небольшого постоянного напряжения. Сопротивления 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 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).

5 Ход работы

5.1 Основная часть работы

Подготовим установку к работе, сбалансируем измерительный мост при предполагаемом «рабочем» давлении (суммарном давлении смеси в эксперименте P_{Σ}). В качестве начального рабочего давления возьмем $P_{\Sigma} \sim 40$ торр. Затем приготовим рабочие смеси для проведения измерений. В одном из сосудов (например, V_2) должен оказаться чистый воздух, в другом (V_1) смесь воздуха с гелием. Давления в сосудах должны быть одинаковы и равны рабочему P_{Σ} . При этом учтем, что процесс диффузии начнётся после открывания крана K_3 . Откроем K_3 и будем снимать на камеру телефона, как меняются показания вольтметра с течением времени. Измерение продолжим до тех пор, пока напряжение не упадет хотя бы на 30 – 50%.

Проведем измерения при различных значениях рабочего давления в диапазоне 40 – 300 торр (всего 5 значений). При планировании эксперимента учтем, что с увеличением давления уменьшается коэффициент диффузии, что приводит к пропорциональному увеличению времени наблюдений. Получившиеся данные записаны в csv файлы самим компьютером. Построим графики зависимости для каждого давления.



Теперь получим коэффициент взаимной диффузии для каждого P_{Σ} . Воспользовавшись формулой (11) имеем:

$$U = U_0 e^{-t/\tau} \Rightarrow \ln U = -\frac{1}{\tau} t + \ln U_0, \text{ где } \tau = \frac{1}{D} \frac{VL}{2S} \Rightarrow D = \frac{VL}{2\tau S},$$

где V, L, S – параметры экспериментальной установки. При этом $V = (360 \pm 10) \text{ см}^3$, $\frac{L}{S} = (7,0 \pm 0,1) \text{ см}^{-1}$. А $-\frac{1}{\tau}$ коэффициент наклона соответствующего графика. Полученные D занесем в таблицу.

Таблица 6. Зависимость коэффициента диффузии от обратного давления.

$-\frac{1}{\tau}, \text{ с}^{-1}$	-0.00267	-0.00234	-0.00170	-0.00124	-0.00116
$\tau, \text{ с}$	374	427	587	805	859
$D, \frac{\text{см}^2}{\text{с}}$	3.37	2.95	2.14	1.57	1.47
$P_{\Sigma}, \text{ торр}$	40	60	120	160	200
$\frac{1}{P_{\Sigma}}, \frac{1}{\text{торр}}$	0.0250	0.0125	0.008	0.006	0.005

Также построим график зависимости $D\left(\frac{1}{P_{\Sigma}}\right)$ и с помощью МНК получим уравнение сглаживающей прямой:

$$y = 94.38x + 1.22 \quad (12)$$

Посчитаем теперь требуемые в задании величины, а именно:

- коэффициент взаимной диффузии при атмосферном давлении ($D(P_{\text{атм}})$)
- длину свободного пробега атомов гелия (λ_{He})
- эффективное сечение столкновений атомов гелия с молекулами воздуха (S_{He})

Коэффициент взаимной диффузии получим экстраполяцией сглаживающей прямой до атмосферного давления, т.е.

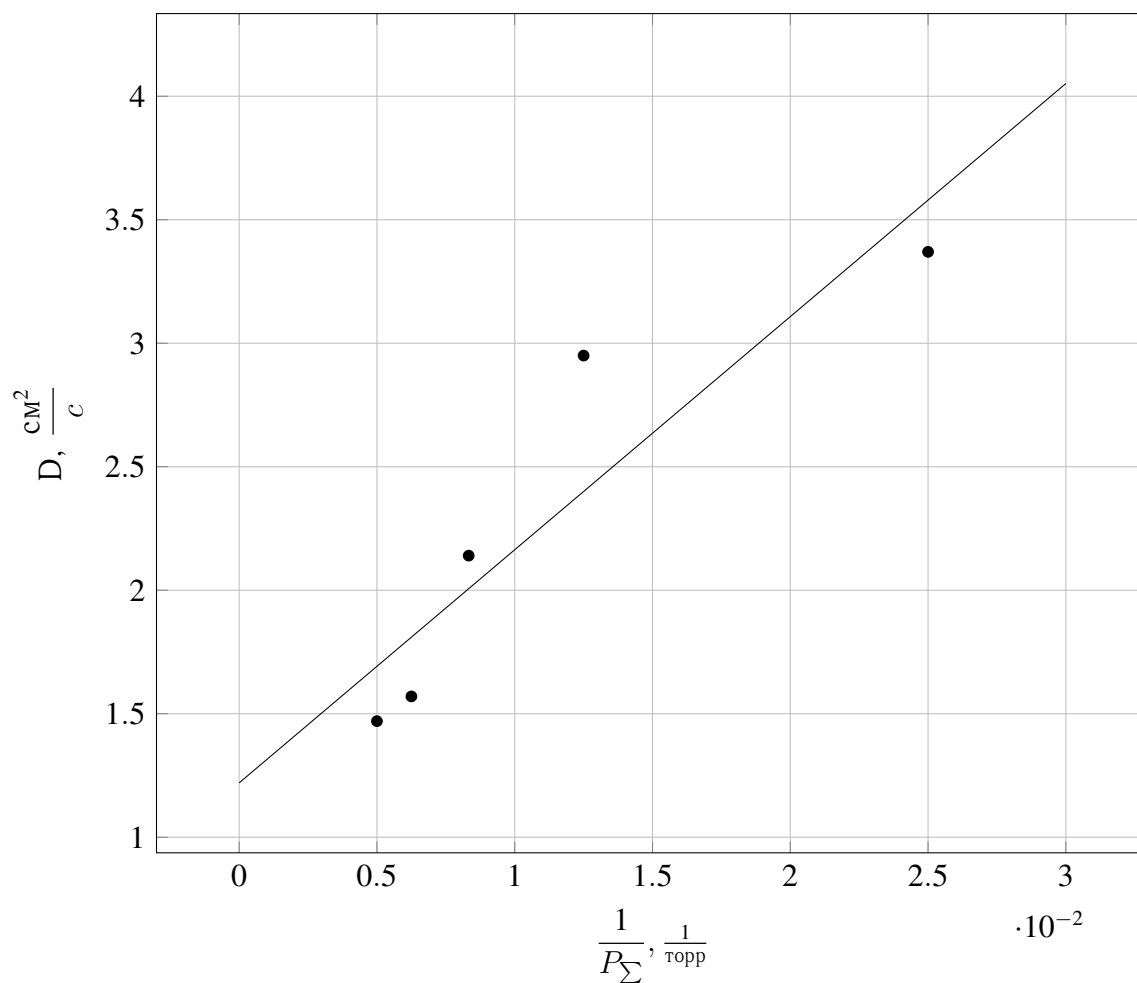
$$D(P_{\text{атм}}) = \frac{94.38}{760} + 1.22 = 1.34 \frac{\text{см}^2}{\text{с}} \quad (13)$$

Длину свободного пробега посчитаем по формуле:

$$\lambda_{He} = 3 \cdot D(P_{\text{атм}}) \cdot \sqrt{\frac{\pi \mu}{8RT}} \Rightarrow \lambda_{He} = 320 \text{ нм} \quad (14)$$

Эффективное сечение столкновений атомов гелия с молекулами воздуха посчитаем по формуле:

$$S_{He} = \frac{kT}{p\lambda} \Rightarrow S_{He} = 3.83 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2 \quad (15)$$



6 Заключение

Итогом работы стало получение коэффициента взаимной диффузии при атмосферном давлении, длины свободного пробега и эффективного сечения:

$$D(P_{\text{атм}}) = 1.22 \frac{\text{см}^2}{\text{с}}$$

$$\lambda_{He} = 320 \text{ нм}$$

$$S_{He} = 3.83 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$$

Полученные данные и табличные (0.66) не совпадают в пределах погрешности. В свою очередь это можно объяснить следующими факторами: человеческий фактор, погрешности установки, а так же заблуждение о независимости коэффициента диффузии от пропорций газов (и отношения их молярных масс).