

Лабораторная работа 2.2.1. Исследование взаимной диффузии газов.

Радькин Кирилл, Б01-005

6 апреля 2021 г.

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.

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 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

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

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 ($\partial n / \partial x = 0$).

В данной работе исследуется взаимная диффузия гелия и воздуха. Давление P и температура T в условиях опыта предполагаются неизменными: $P = (n_{\text{He}} + n_{\text{в}}) k_B T = \text{const}$, где n_{He} и $n_{\text{в}}$ — 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_{He} :

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

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

$$D = \frac{1}{3} \lambda \bar{v}, \quad (2)$$

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.

В общем случае необходимо учитывать диффузию каждого из компонентов. Более подробное рассмотрение показывает¹, что для бинарной смеси формула (2) сохраняется, если 1) под λ понимать величину $\lambda = \frac{1}{n_{\Sigma}\sigma}$, где $n_{\Sigma} = n_{\text{He}} + n_{\text{в}} = \frac{P}{k_B T}$ — полная концентрация частиц, и 2) под \bar{v} понимать среднюю *относительную* скорость частиц разных сортов².

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.

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

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 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

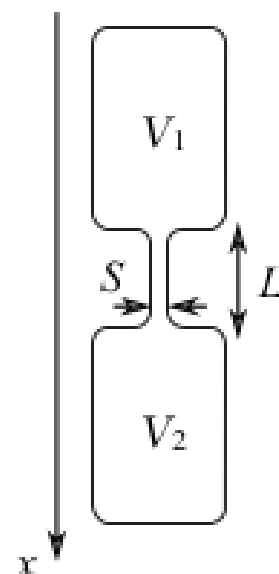


Рис. 1

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

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

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

и плотность потока частиц всюду постоянна и равна

$$j = -D \frac{\Delta n}{L} \quad (4)$$

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

$$\frac{dN_1}{dt} = j S, \quad \frac{dN_2}{dt} = -j S. \quad (5)$$

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

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

где введено обозначение

$$\tau = \frac{1}{D} \frac{VL}{2S}. \quad (7)$$

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

$$\Delta n = \Delta n_0 e^{-t/\tau} \quad (8)$$

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 разме-

рами 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

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

Таким образом, необходимо выполнение неравенства $\tau \gg \tau_{\text{диф}}$, что с учётом (7) и (9) 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.

Методика измерений. Для измерения разности концентраций в установке применяются датчики теплопроводности. При этом используется тот факт, что теплопроводность к 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 (подробнее см. описания работ 2.2.2 и 2.2.3).

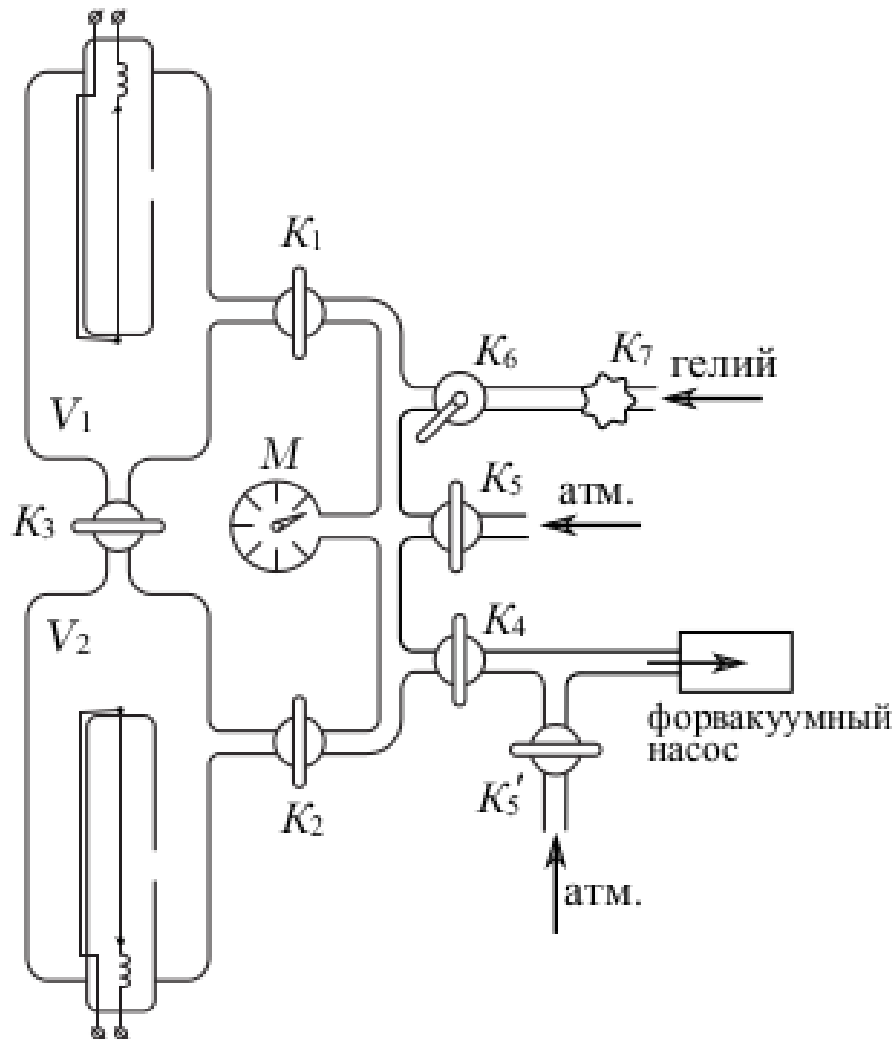
Для измерения сопротивлений используется мостовая схема, позволяющая определять разность показаний датчиков с высокой точностью. Мост балансируется при заполнении сосудов (и датчиков) одной и той же смесью. При заполнении сосудов смесями различного состава возникает «разбаланс» моста. При незначительном различии в составах смесей пока-

зания вольтметра, подсоединённого 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:

$$U = U_0 e^{-t/\tau}, \quad (10)$$

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:

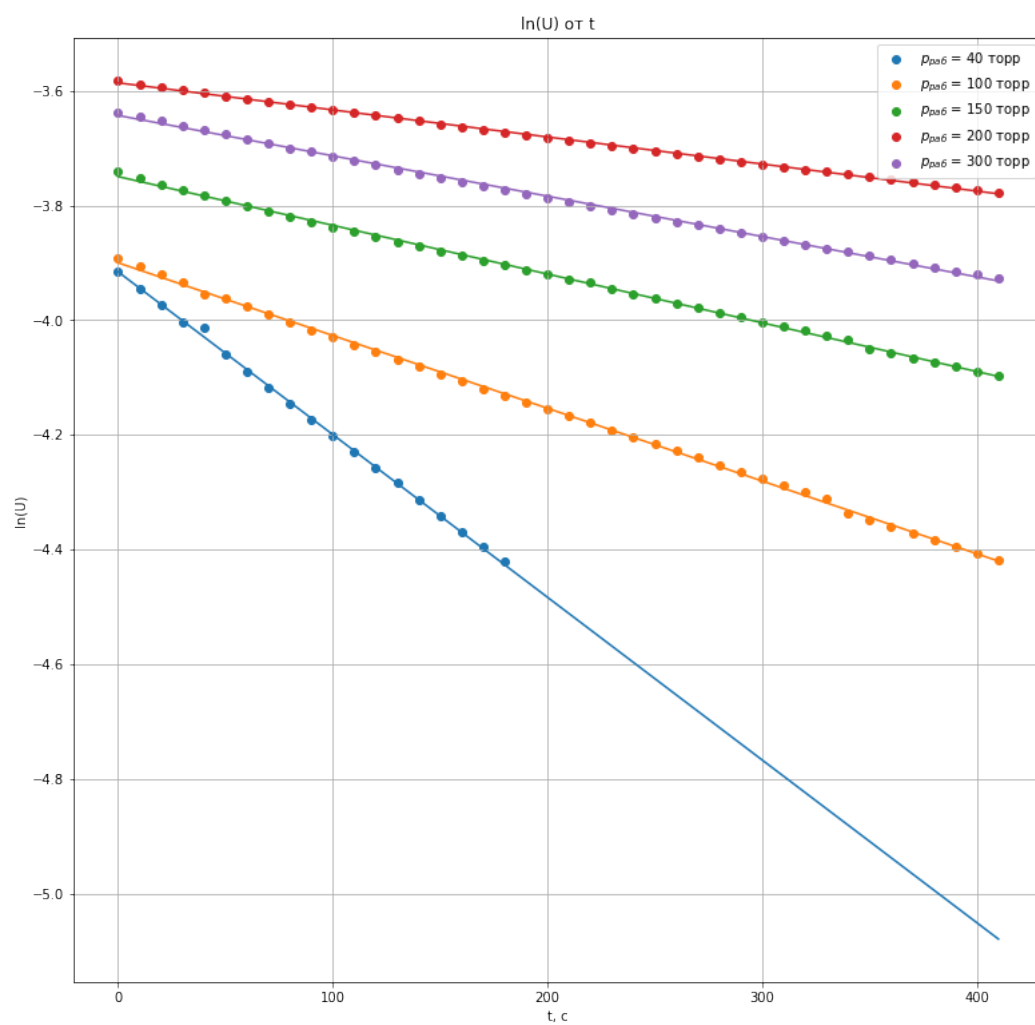
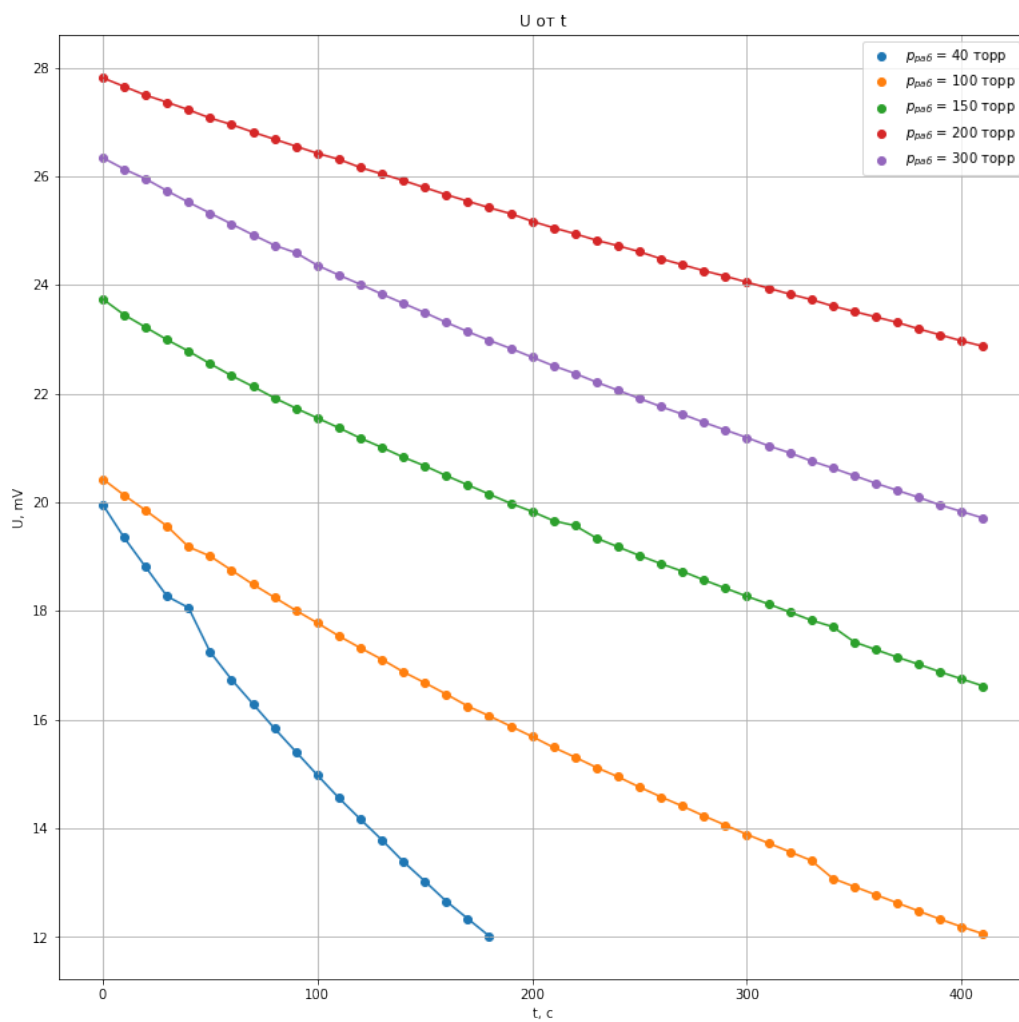


Ход работы:

1. подготовим установку к работе.
2. point Измерим показания вольтметра во время диффузии. Для этого будем настраивать вольтметр под рабочее давление $p_{\text{раб}}$, а после будем запускать в верхний сосуд водород с давлением $p_{\text{H}_2} = 0,2p_{\text{раб}}$, в нижний — воздух с $p_{\text{возд}} = 1,75p_{\text{раб}}$, затем начинать процесс и ждать снижения показаний вольтметра на 30–50%. Повторим данные действия при нескольких рабочих давлениях: 1) 40 тор, 2) 100 тор, 3) 150 тор, 4) 200 тор, 5) 300 тор. Данные внесём в таблицу:

Время, с	1	2	3	4	5
0	19.96	20.43	23.74	27.81	26.34
10	19.35	20.13	23.45	27.65	26.13
20	18.81	19.85	23.22	27.49	25.95
30	18.27	19.56	22.99	27.36	25.73
40	18.06	19.18	22.78	27.22	25.52
50	17.25	19.01	22.55	27.07	25.32
60	16.74	18.75	22.33	26.95	25.12
70	16.29	18.49	22.13	26.81	24.92
80	15.84	18.25	21.92	26.68	24.73
90	15.41	18.01	21.73	26.55	24.59
100	14.98	17.78	21.55	26.42	24.36
110	14.56	17.54	21.37	26.31	24.18
120	14.17	17.32	21.18	26.16	24.01
130	13.79	17.11	21.01	26.04	23.83
140	13.39	16.88	20.83	25.92	23.66
150	13.03	16.68	20.67	25.79	23.49
160	12.66	16.47	20.49	25.66	23.31
170	12.34	16.25	20.32	25.54	23.14
180	12.02	16.07	20.15	25.42	22.98
190		15.88	19.98	25.31	22.83
200		15.69	19.83	25.17	22.67
210		15.49	19.66	25.05	22.51
220		15.31	19.57	24.94	22.37
230		15.12	19.34	24.82	22.21
240		14.95	19.18	24.72	22.06
250		14.76	19.02	24.61	21.91
260		14.58	18.87	24.48	21.76
270		14.41	18.73	24.37	21.62
280		14.23	18.57	24.26	21.47
290		14.06	18.42	24.16	21.33
300		13.89	18.27	24.05	21.19
310		13.73	18.13	23.94	21.04
320		13.57	17.98	23.83	20.91
330		13.41	17.83	23.73	20.76
340		13.08	17.71	23.61	20.63
350		12.93	17.43	23.51	20.49
360		12.78	17.29	23.41	20.35
370		12.63	17.15	23.31	20.22
380		12.48	17.02	23.19	20.09
390		12.33	16.88	23.08	19.95
400		12.19	16.75	22.97	19.83
410		12.06	16.62	22.87	19.71

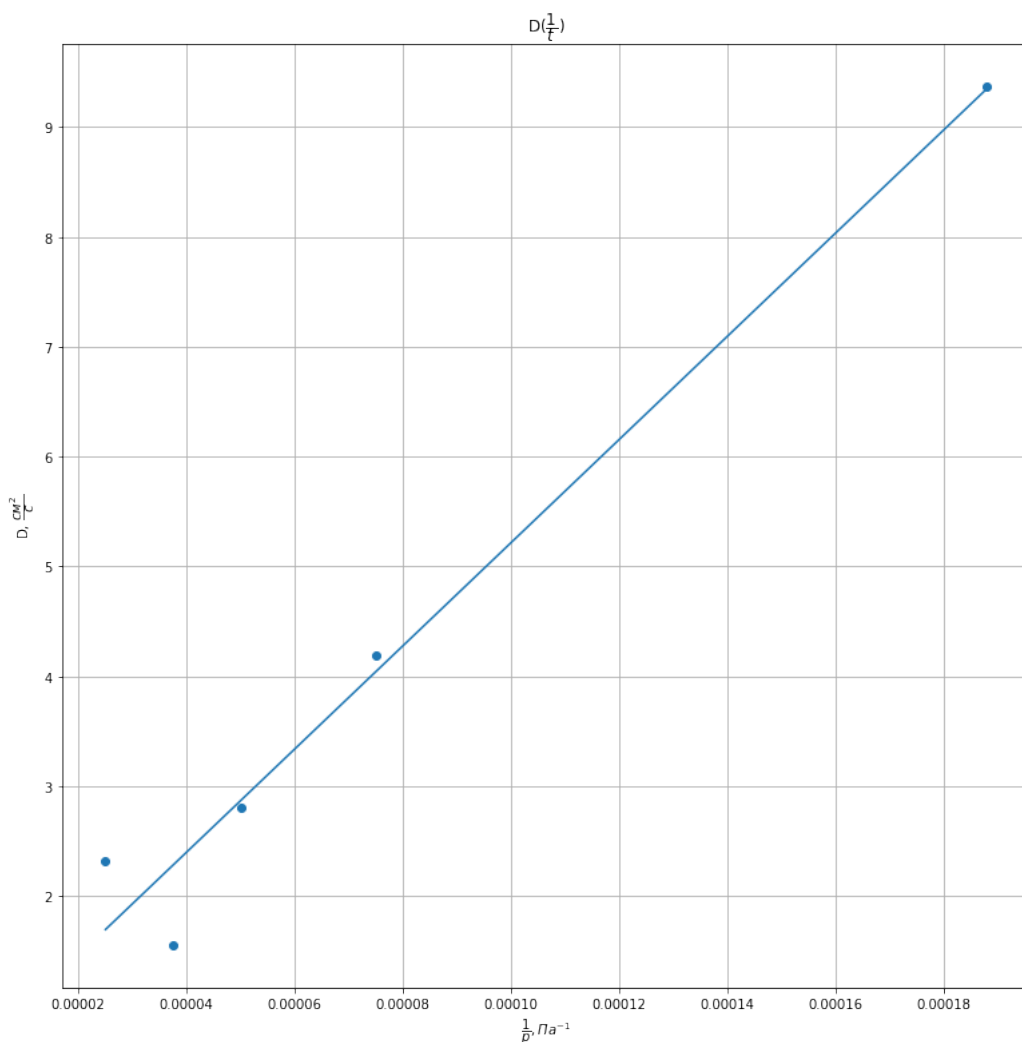
3. Построим графики $U(t)$ и $\log U(t)$.



4. Посчитаем коэффициенты взаимной диффузии по формуле $D = -\frac{kVL}{2S}$, используя параметры установки ($V = 1200 \pm 30 \text{ см}^3$, $\frac{L}{S} = 5.5 \pm 0.5 \text{ см}^{-1}$):

- $P_{\text{раб}} = 40$ торр: $D = 9.37 \pm 0.89 \frac{\text{см}^2}{\text{с}}$
- $P_{\text{раб}} = 100$ торр: $D = 4.18 \pm 0.39 \frac{\text{см}^2}{\text{с}}$
- $P_{\text{раб}} = 150$ торр: $D = 2.81 \pm 0.26 \frac{\text{см}^2}{\text{с}}$
- $P_{\text{раб}} = 200$ торр: $D = 1.56 \pm 0.15 \frac{\text{см}^2}{\text{с}}$
- $P_{\text{раб}} = 300$ торр: $D = 2.32 \pm 0.22 \frac{\text{см}^2}{\text{с}}$

5. Построим график $D \left(\frac{1}{P} \right)$:



6. Посчитаем длину свободного пробега:

$$\lambda = \frac{3D}{\bar{v}} = 3D \sqrt{\frac{\pi\mu}{8RT}} = 181 \pm 19 \text{ нм}$$

7. Посчитаем эффективное сечение столкновений $\sigma_{\text{He-возд}}$:

$$\sigma_{\text{He-возд}} = \frac{1}{\lambda n} = \frac{kT}{\lambda P} = (2.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$$

Вывод:

При нормальном атмосферном давлении, наши вычисления дают нам значение коэффициента диффузии $D = 0.99 \frac{\text{см}^2}{\text{с}}$, что, в свою очередь отличается примерно на 50% от табличного значения в $0.62 \frac{\text{см}^2}{\text{с}}$.