

МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(государственный университет)

Лабораторная работа 2.2.1

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМНОЙ ДИФФУЗИИ ГАЗОВ

ДОПОЛНИТЕЛЬНОЕ ОПИСАНИЕ

Из лаборатории не выносить!

Электронная версия доступна на сайте кафедры общей физики
physics.mipt.ru/S_II/lab

Теоретические сведения. Диффузией называют самопроизвольное взаимное проникновение веществ друг в друга, происходящее вследствие хаотического теплового движения молекул. При перемешивании молекул разного сорта говорят о *взаимной* (или *концентрационной*) диффузии.

В системе, состоящей из двух компонентов *a* и *b* (*бинарная смесь*), плотности потоков частиц (количество частиц, пересекающих единичную площадку в единицу времени) в результате взаимной диффузии определяются *законом Фика*:

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

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.

В данной работе исследуется взаимная диффузия гелия и воздуха. Отметим, что давление и температура в системе предполагаются неизменным: $P_0 = (n_{\text{He}} + n_{\text{возд}})k_B T = \text{const}$, где n_{He} и $n_{\text{возд}}$ — концентрации (объёмные плотности) диффундирующих газов. Поэтому для любых изменений концентраций справедливо $\Delta n_{\text{возд}} = -\Delta n_{\text{He}}$. Следовательно, достаточно ограничиться описанием диффузии одного из компонентов, например гелия.

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

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

где λ — длина свободного пробега диффундирующих частиц, $\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$ — их средняя тепловая скорость. В общем случае необходимо учитывать течение каждого из компонентов. Более подробное рассмотрение показывает, что для бинарной смеси формула (1) сохраняется, если 1) под λ понимать величину $\lambda = \frac{1}{n_{\Sigma} \sigma}$, где $n_{\Sigma} = n_{\text{He}} + n_{\text{возд}} = \frac{P_{\Sigma}}{k_B T}$ — *полная* концентрация частиц, σ — среднее сечение столкновения частиц гелия с воздухом, и 2) под \bar{v} понимать среднюю *относительную* скорость частиц разных сортов*. Таким образом, теория предсказывает, что коэффициент диффузии бинарной сме-

* Для бинарной смеси $\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}}$, где μ — приведённая масса частиц смеси.

си обратно пропорционален давлению $D \propto \frac{1}{P_{\Sigma}}$, 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.

Отметим, что диффузия — относительно медленный процесс, и для его наблюдения необходимо отсутствие конвекции, т. е. макроскопических течений газа как целого. Для этого необходимо обеспечить равенство давлений в сосудах до начала измерений.

В общем случае концентрации компонентов зависят от координат и времени во всей установке. Задача упрощается, если объём соединительной трубки мал по сравнению с объёмами сосудов — тогда концентрацию газов внутри каждого сосуда можно считать постоянной по всему объёму сосуда, и принять, что процесс выравнивания концентраций происходит в основном благодаря диффузии в трубке.

Рассмотрим подзадачу о диффузии в соединительной трубке. Пусть концентрации примеси (гелия) на её торцах поддерживаются постоянными и равными n_1 и n_2 . Тогда 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

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

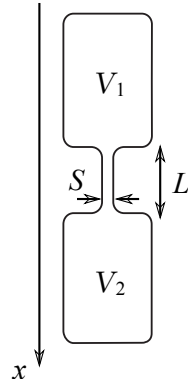
Следовательно, распределение концентрации в трубке $n(x)$ — линейная функция

$$n(x) = \frac{\Delta n}{L} x \tag{2}$$

и

$$j = -D \frac{\Delta n}{L} , \tag{3}$$

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. Предположим, что этот процесс происходит достаточно медленно, так что в трубке в любой момент времени успевает установиться стационарное течение (2), (3). 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 $N_2 = n_2 V$. Домножив выражение (3) на площадь S , получаем количество частиц, пересекающих в единицу времени любое поперечное сечение трубки. Поэтому

$$\frac{dN_1}{dt} = jS, \quad \frac{dN_2}{dt} = -jS. \quad (4)$$

Выразим отсюда скорость изменения Δn : для этого поделим каждое равенство (4) на V и вычтем из второго первое. С учетом (3) после преобразований получим

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

где

$$\tau = \frac{1}{D} \frac{VL}{2S}. \quad (5)$$

Интегрируя, получаем, что разность концентраций будет убывать по экспоненциальному закону

$$\Delta n = \Delta n_0 e^{-t/\tau}, \quad (6)$$

где Δn_0 — разность концентраций примеси в сосудах в начальный момент времени. Величина τ есть характерное время выравнивания концентраций между сосудами. Видно, что 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 , то есть $\tau \gg \frac{L^2}{2D}$. Подставляя сюда (5), получим условие $SL \ll V$, то есть объём трубки должен быть много меньше объёма сосудов, что для нашей установки хорошо выполняется.

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 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 смеси (κ) 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 проволочка, 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 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 (подробнее см. описание 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 показания гальванометра, подсоединённого к диагонали моста, будут пропорциональны разности концентраций примеси: $U \propto \Delta \kappa \propto \Delta n$. В процессе диффузии разность концентраций убывает по закону (5), и значит по тому же закону изменяются во времени показания гальванометра

$$U = U_0 e^{-t/\tau}, \quad (7)$$

где U_0 — показание в начальный момент времени. Измеряя экспериментально зависимость $U(t)$, можно получить характерное время процесса τ , откуда по формуле (6) определить коэффициент диффузии D .

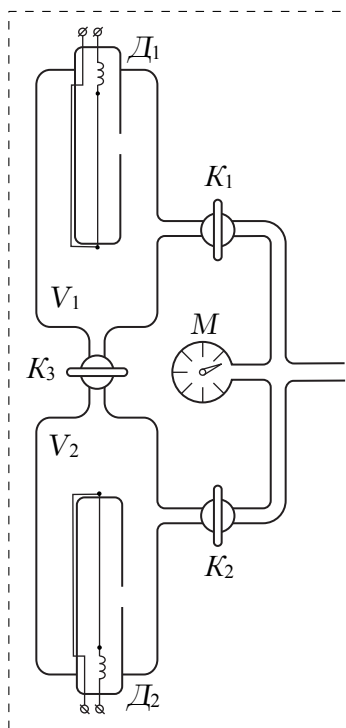


Рис. 2

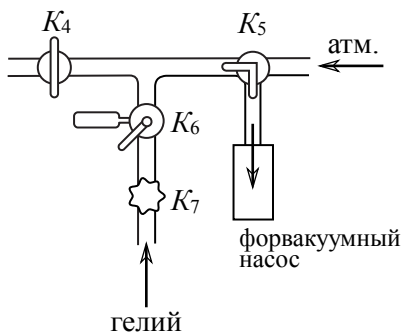


Рис. 3

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 различны в зависимости от установки (схемы и описания см. на столах); один из вариантов изображен на рис. 3.

Часть установок компьютеризировано, что позволяет записывать зависимость показаний вольтметра $U(t)$ в реальном времени (на остальных установках фиксация $U(t)$ ведется 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 крат-

современного 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.

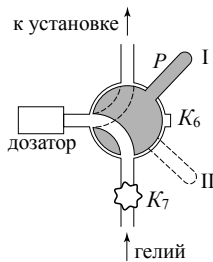


Рис. 4

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 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 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).

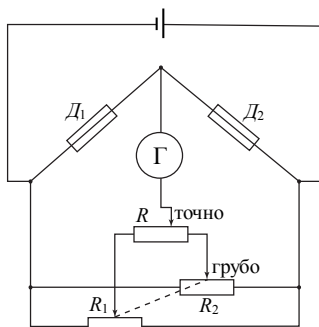


Рис. 5

ЗАДАНИЕ

1. Внимательно ознакомьтесь с конструкцией вашей установки. По дополнительным описаниям, расположенным на столах, изучите
 - а) схему подачи воздуха/гелия и схему откачки вашей установки;
 - б) особенности измерительных приборов, используемых в вашей установке (манометр, вольтметр); вычислите цену деления шкалы манометра в *торрах* (мм рт. ст.)^{*};
 - в) если установка компьютеризирована, включите компьютер и запустите расчётную программу, ознакомьтесь с краткой инструкцией её использования.
 2. Подготовьте установку к работе:
 - а) включите питание датчиков и измерительного моста;
 - б) убедитесь, что кран подачи гелия K_7 плотно закрыт, и в установке нет запертых объёмов;
 - в) подсоедините установку к форвакуумному насосу (см. описание системы откачки вашей установки) и откачайте её до давления $\sim 0,1$ торр. Это достигается непрерывной работой насоса в течение 3–5 минут (при этом показания манометра M , измеряющего разность давления между установкой и атмосферой, достигнут *максимума*);
- Внимание!**
- На большинстве установок **выключение насоса производится в два последовательных движения**: выключение насоса + соединение насоса с атмосферой. В противном случае после остановки масло из насоса может быть выдавлено в установку, что крайне нежелательно.*
- г) после окончания откачки выключите насос (см. замечание выше!).
3. Сбалансируйте измерительный мост при предполагаемом «рабочем» давлении (суммарном давлении смеси в эксперименте). В качестве начального рабочего давления возьмите $P_{\Sigma} \sim 40$ торр. Для этого
 - а) напустите в установку воздух до давления P_{Σ} (см. описание системы напуска воздуха вашей установки). Если давление оказалось слишком большим — откачайте его форвакуумным насосом до нужного.
 - б) изолируйте рабочие объёмы, закрыв краны K_1 , K_2 (K_3 открыт);
 - в) сбалансируйте измерительный мост так, чтобы показания вольтметра

^{*} 1 торр = 1 мм рт. ст. $\approx 133,3$ Па.

флуктуировали в среднем около нулевого значения. Используйте последовательно ручки регулировки «грубо», затем «точно». После балансировки и до окончания измерений при данном P_{Σ} положения ручек регулировки не менять (*Внимание!* Ручки балансировки моста могут быть очень чувствительны, не касайтесь их в процессе измерений, а также не допускайте вибраций стола).

4. Приготовьте рабочие смеси для проведения измерений. В одном из сосудов (например, V_1) должен оказаться чистый воздух, в другом (V_2) смесь воздуха с гелием. Давления в сосудах должны быть *одинаковы* и равны рабочему P_{Σ} . Для этого выполните следующие действия:

- а) Откачайте всю установку до $\sim 0,1$ торр.
- б) Изолируйте объём V_1 , закрыв краны K_1 и K_3 (туда не должен попасть гелий!). После этого остановите откачку.
- в) Напустите в установку гелий до давления $P_{\text{He}} = 0,1 P_{\Sigma}$. Избыточное количество гелия при необходимости откачайте насосом. После этого изолируйте объём V_2 (краном K_2).
- г) Перекройте подачу гелия (кран K_7) и откачайте гелий из всех патрубков. После чего остановите откачку.
- д) Присоедините объём V_1 к установке (кран K_1) и заполните всю установку, исключая объём V_2 , воздухом (без гелия) до несколько избыточного по сравнению с рабочим давления ($\sim 1,5 P_{\Sigma}$ в зависимости от соотношения объёмов патрубков и сосудов, см. описание на столах).
- е) Уравняйте давление в сосудах V_1 и V_2 , направив поток воздуха с избыточным давлением в сосуд с гелием. Для этого откройте кран K_2 при уже открытом K_1 (кран K_3 всё ещё закрыт!) Поскольку газ при адиабатическом расширении остывает, необходимо держать краны K_1 и K_2 открытыми в течение некоторого времени (30–60 с), чтобы дать давлениям выравняться при одинаковых температурах. Это время не должно быть слишком велико, чтобы диффузия гелия по трубкам не привела к искажению приготовленного состояния.
- ж) Запишите точное значение установившегося рабочего давления P_{Σ} . Изолируйте объёмы V_1 и V_2 , перекрыв краны K_1 и K_2 . Система должна быть готова к измерениям.

5. Процесс диффузии начнётся после открывания крана K_3 . Прежде приготовьте секундомер или компьютерную программу по дополнительному описанию (если установка компьютеризирована). Откройте K_3 и измерьте, как меняются показания вольтметра с течением времени $U(t)$.

Измерение продолжайте до тех пор, пока напряжение не упадет хотя бы на 30–50%. При измерениях вручную с секундомером снимайте показания не реже, чем каждые 10 с.

6. Повторите измерения пп. 2–6 при различных значениях рабочего давления в диапазоне 40–250 торр (всего не менее 4 значений). При планировании эксперимента учтите, что с увеличением давления уменьшается коэффициент диффузии, что приводит к пропорциональному увеличению времени наблюдений.
7. *Для проверки утверждения о независимости коэффициента взаимной диффузии от пропорций компонентов проведите измерение коэффициента диффузии примеси воздуха в гелии ($P_{\text{He}} = 0,9 P_{\Sigma}$, $P_{\text{возд}} = 0,1 P_{\Sigma}$ при $P_{\Sigma} = 40$ торр). При приготовлении исходного состояния заполнение рабочих объемов воздухом и гелием необходимо производить в обратной последовательности.

Обработка результатов измерений

8. Убедитесь, что процесс диффузии подчиняется закону (6). С этой целью для каждого из рабочих давлений постройте графики зависимости $U(t)$ в логарифмическом масштабе по оси ординат. По угловым коэффициентам и известным геометрическим параметрам установки рассчитайте коэффициенты взаимной диффузии при выбранных рабочих давлениях (см. формулу (5)). Оцените погрешности.
9. Постройте график зависимости коэффициента диффузии от обратного давления в координатах $D\left(\frac{1}{P}\right)$. Экстраполируя график к атмосферному давлению, оцените соответствующий коэффициент диффузии. Сравните результат с табличным.
10. *По результатам п. 7 сравните коэффициенты диффузии примеси гелия в воздухе $D_{\text{He-возд}}$ и примеси воздуха в гелии $D_{\text{возд-He}}$.
11. По полученным результатам оцените длину свободного пробега атомов гелия в воздухе λ_{He} при нормальных условиях, а также эффективное сечение столкновений атомов гелия с частицами воздуха $\sigma_{\text{He-возд}}$.

* Не обязательный пункт, выполняется по указанию преподавателя.