

ANNALES
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE - SKŁODOWSKA
LUBLIN — POLONIA

Vol. XIV, 2

SECTIO AA

1959

Z Katedry Fizyki Ogólnej Wydziału Mat.-Fiz.-Chem. UMCS
Kierownik: doc. dr Armin Teske

Stanisław SZPIKOWSKI

**Przebieg termodyfuzyjny mieszaniny $H_2 - CO_2$ w zależności od czasu,
temperatury, ciśnienia oraz składu mieszaniny**

**Термодиффузный ход смеси $H_2 - CO_2$ в зависимости от времени
температуры, давления и состава смеси.**

**Thermodiffusion Process of $H_2 - CO_2$ Mixture as a Function of Time,
Temperature, Pressure and Concentration**

Termodyfuzja mieszaniny gazowej $H_2 - CO_2$ była przeprowadzona w aparaturze typu dwóch zbiorników kulistych połączonych przewodem zaopatrzonym w kran (two bulb experiment). Aczkolwiek w aparaturze Clusiusa — Dickela (pionowa rura z żarzoną drutem) następuje znacznie silniejszy rodzaj mieszaniny, to jednak ze względu na nakładanie się w tym przypadku na zjawiska dyfuzji (też zresztą złożone) efektu grawitacyjnego, dane dotyczące termodyfuzji otrzymane z takiego przebiegu obarczone są większym błędem, niż dane otrzymane z analizy zjawiska termodyfuzji w aparaturze typu dwóch zbiorników kulistych.

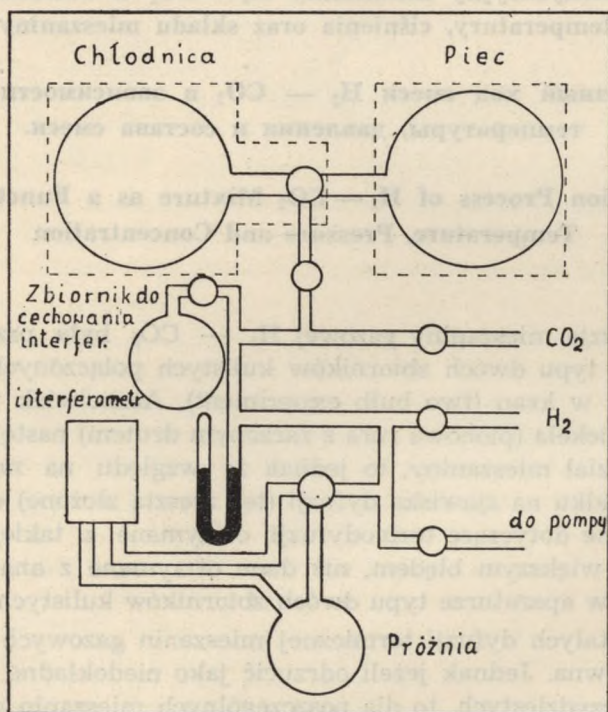
Pomiary stałych dyfuzji termicznej mieszanin gazowych dokonywane są od dość dawna. Jednak jeżeli odrzucić jako niedokładne pierwsze pomiary z lat trzydziestych, to dla poszczególnych mieszanin gazowych istnieje stosunkowo niewiele danych doświadczalnych z zakresu termodyfuzji. Poza tym dla mieszaniny $H_2 - CO_2$ istnieją kontrowersyjne poglądy na zachowanie się stałej dyfuzji α w miarę wzrostu ciśnienia w zakresie małych ciśnień (poniżej 1 atm). Praca niniejsza zdaje się rozstrzygać tę kwestię.

Ze względu na duże różnice współczynników załamania H_2 i CO_2 pomiar składu mieszaniny tych gazów dokonywany był metodą interferometryczną.

1. APARATURA, SPOSÓB I BŁĘDY POMIARÓW

Schemat aparatury został przedstawiony na rys. 1, a niektóre dane wymiarowe w tabeli 1.

Każdy przebieg termodyfuzyjny przy danych warunkach niezmiennych powtarzany był trzykrotnie, zaś po każdym przebiegu dokonywano pomiaru składu mieszaniny w każdym ze zbiorników kilkakrotnie (od dwóch do pięciu razy). Wobec tego wszystkie dane doświadczalne odnoszące się do składu mieszaniny, zamieszczone w dalszej części pracy są średnimi z sześciu do piętnastu pomiarów. Dla wszystkich pomiarów brano poprawki ze względu na odchylenie temperatury, w jakiej był pomiar dokonany — od temperatury, w jakiej odbyło się cechowanie interferometru.



Rys. 1. Schemat aparatury do przebiegu termodyfuzyjnego łącznie z częścią pomiarową

Ze względu na stosunkowo słabą zależność stałej dyfuzji termicznej zarówno od ciśnienia, jak i od temperatury, do pomiaru tych wielkości wystarczał zwykły manometr rtęciowy oraz termometr też rtęciowy do 600°C. Skład mieszaniny był badany w interferometrze typu Jamina po poprzednim jego wycechowaniu. Ponieważ w używanej aparaturze typu

Tab. 1. Niektóre dane liczbowe charakteryzujące aparaturę i przebiegi termodyfuzyjne

Pojemność każdego ze zbiorników	1000 cm ³
Długość przewodu łączącego zbiorniki	26 cm
Średnica przewodu	1 cm
Długość komory gazowej w interferometrze	10 cm
Temperatura zbiornika chłodzonego	~ 300° K
Temperatura zbiornika ogrzewanego	od 400 do 800° K
Czas trwania termodyfuzji	od 2 do 48 godz.
Ciśnienie początkowe w zbiornikach	od 100 do 700 mm Hg

dwóch zbiorników kulistych rozdział termodyfuzyjny nawet tak różniącej się ciężarami cząsteczkowymi mieszaniny gazowej, jak H₂ — CO₂ wynosił zaledwie kilka procent (po ustaleniu się równowagi), przeto sprawa dokładności pomiaru składu miała pierwszorzędne znaczenie. Pomiar z reguły odbywał się przy 200 mm Hg. W tych warunkach odczyt na bębnie interferometru w jednostkach względnych dla 100% wodoru wynosił $233,5 \pm 0,8$, zaś dla czystego CO₂ $752,5 \pm 2,2$ (przy temperaturze 16°C). Dokładność odczytu na interferometrze wynosi w tych jednostkach 0,5, natomiast na manometrze można było odczytywać ciśnienia z dokładnością do 1 mm Hg. Wobec tego przy odczycie dla CO₂ należy dopuścić błąd około 2,2 jednostek na skali bębna, zaś dla H₂ 0,8 jednostek. Wobec liniowej zależności odczytu od ciśnienia i wobec addytywności odczytów dla mieszaniny gazów, odczyt dla mieszaniny 50% H₂ i 50% CO₂ winien wynosić $493 \pm 3,6$. Z bezpośredniego pomiaru wypadło $489,5 \pm 3,6$, a zatem zgodność jest zupełnie dobra. Dość duży błąd pomiarowy, wynoszący 3,6 jednostki, spowodowany jest przede wszystkim możliwym odchyleniem mieszaniny od składu 50% — 50%. Ponieważ wielkością istotną przy obliczaniu stałej dyfuzji termicznej jest różnica koncentracji mieszaniny gazowej w obu zbiornikach, dlatego też błąd przy określaniu tej różnicy jest kilkakrotnie mniejszy i sięga 1 jednostki odczytu na bębnie interferometru. Zmiana składu procentowego mieszaniny tak, by wodoru było 101 mm Hg, a dwutlenku węgla 99 mm Hg (lub odwrotnie) jest równoznaczna ze zmianą składu procentowego o 0,5%, zaś z drugiej strony powoduje zmianę odczytu o około 2,5 jednostek. Zatem błąd jednej jednostki odczytu na bębnie powoduje błąd w ocenie składu mieszaniny o 0,2%.

Ze względu jednak na to, że każdy pomiar różnicy koncentracji mieszaniny gazowej powtarzany był kilkakrotnie, maksymalny błąd bezwzględny, jakim może być obarczona średnia tych pomiarów zredukuję się do 0,01%. Analiza wyników pomiarów wykazała, że błąd prawdopodobny był kilkakrotnie mniejszy od oszacowanego błędu maksymalnego.

2. OSIĄGANIE STANU RÓWNOWAGI

Oddzielaniu mieszaniny gazów wskutek istnienia gradientu temperatury przeciwdziała w każdej chwili zwykła dyfuzja, tak że stan równowagi osiągnięty będzie wtedy, gdy szybkości przepływu każdego ze składników spowodowane dyfuzją termiczną i dyfuzją zwykłą będą różniły się jedynie znakami.

Prosty rachunek (1) w oparciu o równanie przepływu gazów prowadzi do eksponencjalnej zależności różnicy koncentracji od czasu przebiegu termodyfuzji:

$$\Delta c = \Delta(c)_r \cdot (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \quad 1$$

gdzie: Δc — jest różnicą koncentracji danego składnika w obu zbiornikach, $(\Delta c)_r$ — ta różnica po osiągnięciu równowagi, zaś τ — jest czasem relaksacji (w tym przypadku czasem po którym Δc osiąga $(1 - e^{-1})$ wartości w stanie równowagi) wyrażającym się wzorem:

$$\tau = \frac{n_0 n_1}{n_0 + n_1} \cdot \frac{L}{q \Delta T} \cdot \frac{T}{N D_{12}} \cdot \ln \frac{T_1}{T_0} \quad 2$$

We wzorze tym: n_0, n_1 — to gęstości cząsteczkowe gazów w zbiorniku chłodzonym i ogrzewanym, N — gęstość cząsteczkowa gazu jako całości, D_{12} — współczynnik dyfuzji zwykłej, L — długość przewodu łączącego zbiorniki, q — przekrój przewodu T_0, T_1 — temperatury bezwzględne zbiornika chłodzonego i ogrzewanego, $\Delta T = T_1 - T_0$, przy czym wyrażenie $\frac{T}{N D_{12}}$ należy brać dla dowolnej, ale tej samej temperatury (np. dla 0°C), gdyż jest to wyrażenie niezależne od temperatury ($N \sim \frac{1}{T}, D_{12} \sim T^2$)

Doświadczalne określenie zależności $\Delta c = \Delta c(t)$ pozwoli na sprawdzenie czy rzeczywiście osiąganie równowagi przebiega wykładniczo, a w przypadku twierdzącej odpowiedzi będzie można na podstawie doświadczenia określić czas relaksacji i porównać z czasem otrzymanym na drodze teoretycznej. Określenie czasu relaksacji jest istotne w każdym przebiegu termodyfuzyjnym, gdyż pozwala wnosić o czasie trwania termodyfuzji aż do praktycznego ustalenia się równowagi. Praktycznie wystarczy wziąć 4 do 5τ . Wówczas Δc osiąga 98,2% do 99,3% wartości dla stanu równowagi.

Rzecz godna wzmianki, że w licznych pracach z termodyfuzji czas relaksacji określany był tylko na drodze teoretycznej, chociaż potrzeba doś-

wiadczalnego wyznaczania była sygnalizowana. Bodajże jedynie Nettley (2) przeprowadził doświadczalne badania nad osiągnięciem stanu równowagi. I z tego więc względu celowe wydało się przebadać doświadczalnie to zagadnienie.

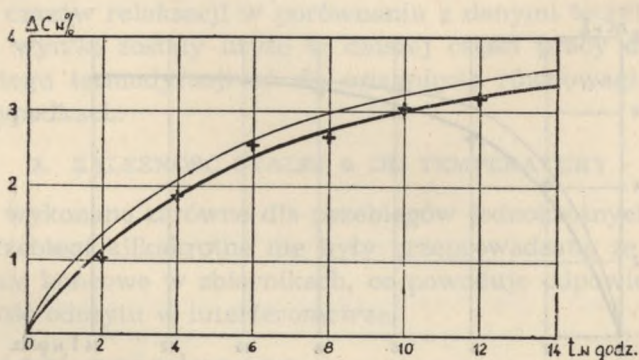
Pomiary przeprowadzane były w ten sposób, że dla danego przebiegu termodyfuzji skład mieszaniny w obu zbiornikach badany był po pewnym określonym czasie. Ponieważ przy pomiarze mieszanina gazowa pobierana była kilkakrotnie do komory interferometru, przeto ciśnienie gazu w zbiornikach dość znacznie opadało i z tego względu pomiar dla tej samej mieszaniny po ewentualnie dłuższym czasie przebiegu termodyfuzji nie był dokonywany. Następnym pomiar był dokonywany dopiero po opróżnieniu zbiorników, powtórny ich napełnieniu mieszaniną gazową o tym samym składzie i przeprowadzeniu termodyfuzji przy tej samej różnicy temperatur przez żądany okres czasu.

W ten sposób dokonano czterech cykli pomiarów w następujących ciśnieniach i temperaturach:

- 1) ciśnienie 380 mm Hg, temperatury zbiorników $300^\circ K - 500^\circ K$
- 2) ciśnienie 700 mm Hg, temperatury zbiorników $300^\circ K - 500^\circ K$
- 3) ciśnienie 380 mm Hg, temperatury zbiorników $300^\circ K - 700^\circ K$
- 4) ciśnienie 700 mm Hg, temperatury zbiorników $300^\circ K - 700^\circ K$

We wszystkich cyklach mieszanina miała skład 50% H_2 i 50% CO_2 . Pomiary dokonywane były dla czasów branych w odstępach dwugodzinnych.

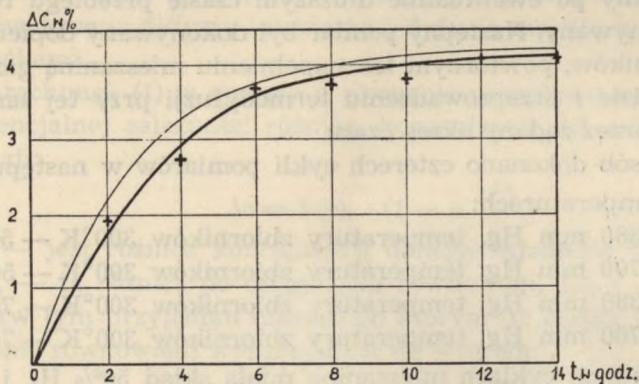
Wyniki pomiarów i obliczeń umieszczone są na wykresach 2—5. Krzywe zaznaczone słabiej zostały poprowadzone na podstawie wzoru 1, przy czasie relaksacji określonym z 2. Natomiast krzywe zaznaczone grubszymi



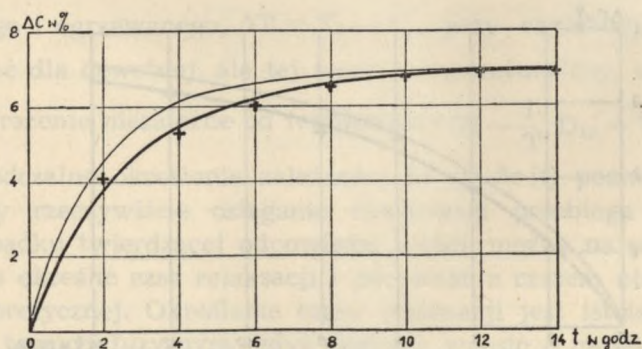
Rys. 2. Osiągnięcie równowagi w rodzie termodyfuzyjnym mieszaniny $H_2 - CO_2$ przy ciśnieniu początkowym 700 mm Hg i temperaturze zbiorników $300^\circ K - 500^\circ K$. Cieńsza linia przedstawia krzywą teoretyczną, grubszą — też krzywą teoretyczną, ale wykreśloną na podstawie czasu relaksacji otrzymanego z porównania danych teoretycznych z doświadczalnymi

mi liniami też zostały wykreślone ze wzoru 1, ale na podstawie czasu relaksacji tak dobranego, by te krzywe najlepiej odpowiadały punktom eksperymentalnym, zaznaczonym krzyżykami na wykresach. Te czasy relaksacji mogą być uważane za czasy otrzymane z doświadczalnych przebiegów. W tabeli 2 zebrano teoretyczne i doświadczalne czasy relaksacji dla tych czterech cykli pomiarów.

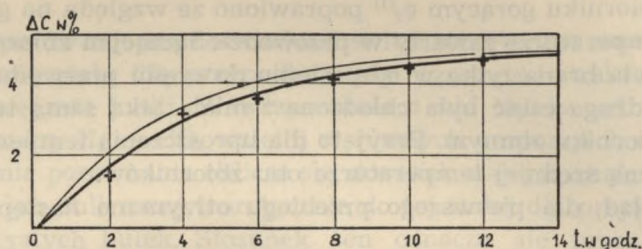
Wyniki dokonanych pomiarów wskazują, że osiągnięcie równowagi w czasie trwania termodyfuzji przebiega w sposób przewidziany teoretycznie, tj. wykładniczo. Jednak istnieją wyraźne odchylenia czasów rela-



Rys. 3. Osiągnięcie równowagi w rozdziale termodyfuzyjnym mieszaniny $H_2 - CO_2$ przy ciśnieniu początkowym 380 mm Hg i temperaturze zbiorników $300^\circ K - 500^\circ K$. Cieńsza linia przedstawia krzywą teoretyczną, grubsza — też krzywą teoretyczną, ale wykreśloną na podstawie czasu relaksacji otrzymanego z porównania danych teoretycznych z doświadczalnymi



Rys. 4. Osiągnięcie równowagi w rozdziale termodyfuzyjnym mieszaniny $H_2 - CO_2$ przy ciśnieniu początkowym 380 mm Hg i temperaturze zbiorników $300^\circ K - 700^\circ K$. Cieńsza linia przedstawia krzywą teoretyczną, grubsza też krzywą teoretyczną, ale wykreśloną na podstawie czasu relaksacji otrzymanego z porównania danych teoretycznych z doświadczalnymi



Rys. 5. Osiąganie równowagi w rozdziale termodyfuzyjnym mieszaniny $H_2 - CO_2$ przy ciśnieniu początkowym 700 mm Hg i temperaturze zbiorników $300^\circ K - 700^\circ K$. Cieńsza linia przedstawia krzywą teoretyczną, grubsza — też krzywą teoretyczną, ale wykreśloną na podstawie czasu relaksacji otrzymanego z porównania danych teoretycznych z doświadczalnymi

Tab. 2. Czasy relaksacji teoretyczne i doświadczalne przebiegów termodyfuzyjnych mieszaniny $H_2 - CO_2$ w aparaturze typu dwóch zbiorników kulistych w czterech różnych cyklach pomiarowych

Przebieg	1	2	3	4
τ z dośw.	3 g. 03 m.	5 g. 36 m.	2 g. 33 m.	3 g. 54 m.
τ z teorii	2 g. 28 m.	5 g. 03 m.	1 g. 53 m.	3 g. 19 m.

ksacji mierzonych w doświadczeniu od przewidywań teoretycznych. Odchylenia te nie są przypadkowe; powodują one w każdym z cykli znaczne zwiększenie czasów relaksacji w porównaniu z danymi teoretycznymi.

Użykane wyniki zostały użyte w dalszej części pracy do określenia czasu przebiegu termodyfuzji aż do osiągnięcia równowagi w poszczególnych przypadkach.

3. ZALEŻNOŚĆ STAŁEJ α OD TEMPERATURY

Pomiary wykonano zarówno dla przebiegów jednokrotnych, jak i podwójnych. Przebiegi kilkakrotne nie były przeprowadzane ze względu na małe ciśnienie końcowe w zbiornikach, co powoduje odpowiednio mniejszą dokładność odczytu w interferometrze.

a. Przebiegi pojedyncze

Dokonano pomiarów w czterech różnych zakresach temperatur w przedziale $300^\circ K - 700^\circ K$, przy ciśnieniu początkowym 380 mm Hg i przy równej początkowej koncentracji wodoru i dwutlenku węgla. Zmierzoną w przebiegach pojedynczych różnicę koncentracji CO_2 w zbiorniku zim-

nym $c_2^{(0)}$ i zbiorniku gorącym $c_2^{(1)}$ poprawiono ze względu na gaz o innym składzie i temperaturze zawarty w przewodzie łączącym zbiorniki (3). Poprawka ta była brana tylko w odniesieniu do części przewodu (około połowy), gdyż druga część była chłodzona i miała taką samą temperaturę, jak gaz w zbiorniku zimnym. Przyjęto dla uproszczenia temperaturę przewodu za równą średniej temperaturze obu zbiorników.

Na przykład, dla pierwszego przebiegu otrzymano następujące dane liczbowe:

czas przebiegu	$t = 10$ godz.
objętość części przewodu	$V_c = 10 \text{ cm}^3$
różnica koncentracji $\text{CO}_2 : c_2^{(0)} - c_2^{(1)}$	$= 2,07\%$
poprawka	$= 0,01\%$
temperatura zbiornika zimnego	$T_0 = 293^\circ\text{K}$
temperatura zbiornika gorącego	$T_1 = 400^\circ\text{K}$
temperatura przewodu	$T_c = 347^\circ\text{K}$
kontraktacja początkowa H_2	$c_1 = 50\% = 1/2$
koncentracja początkowa CO_2	$c_2 = 50\% = 1/2$

Dodatkowa poprawka na czas relaksacji wystąpi we wszystkich przypadkach. W rozważanym wyżej, czas przebiegu wynosił 10 godz. Ponieważ na podstawie dokonanych doświadczalnych pomiarów czasu relaksacji, ekstrapolowany czas relaksacji τ wyniesie w tym przypadku 3,45 godziny, przeto 10 godz. $\approx 2,9 \tau$. Różnica koncentracji osiąga wówczas 94,5% wartości w stanie równowagi. Zatem różnica koncentracji $c_2^{(0)} - c_2^{(1)}$ po uwzględnieniu tej poprawki wyniesie

$$2,08\% + 0,11\% = 2,19\%$$

Tak poprawioną wartość $c_2^{(0)} - c_2^{(1)}$ wstawiono do wzoru na stałą dyfuzji termicznej

$$\alpha = \frac{c_2^{(0)} - c_2^{(1)}}{c_1 c_2 \ln \frac{T_1}{T_0}}$$

W rozważanym przypadku

$$\alpha = \frac{2,19 \cdot 10^{-2}}{0,25 \ln 1,365} = 0,282$$

Obliczona stała α jest średnią w zakresie temperatur $293^\circ\text{K} - 400^\circ\text{K}$. Jak jednak wykazał Brown (4), ta średnia wartość jest równa wartości, jaką przyjmuje stała α w temperaturze

$$\bar{T} = \frac{T_0 T_1}{T_1 - T_0} \cdot \ln \frac{T_1}{T_0}$$

Zatem

$$\bar{T} = 341^\circ\text{K}$$

Zwykle porównuje się doświadczalne lub teoretyczne wartości stałej α z odpowiednią stałą dla przypadku, gdy cząsteczki traktuje się jako sztywne, sprężyste kulki. Wówczas stała α nie zależy od temperatury i dla mieszaniny H₂ — CO₂ wziętej w równych proporcjach wynosi 0,609. Dla dokonania porównania oblicza się stosunek stałej α , znalezionej w doświadczeniu lub obliczonej teoretycznie do tej stałej dla przypadku sztywnych, sprężystych kulek. Stosunek ten oznacza się przez R_T . Zatem w przypadku, dla którego wyliczenia zostały podane wyżej,

$$R_T = \frac{0,282}{0,609} = 0,463$$

Im bliższą jedności jest wartość R_T , tym bardziej cząsteczki zachowują się jak sprężyste, sztywne kulki, a w szczególności krzywa potencjału sił odpychających staje się bardziej pionowa.

Przeprowadzone wyżej rachunki dla jednego z zakresów temperatur zostały wykonane dla pozostałych zakresów. Wyniki pomiarów i obliczeń zebrano w tabeli 3.

Tab. 3. Wyniki pomiarów stałej α dla mieszaniny H₂ — CO₂ w przebiegach pojedynczych; ciśnienie $p = 380$ mm Hg

Czas przebiegu	Temperatury zbiorników °K	$C_2^{(0)} - C_2^{(1)}$ w %	Po- prawka na V_c	Po- prawka na τ	$C_2^{(0)} - C_2^{(1)}$ Poprawione	\bar{T}	α	R_T
10 g.	293 — 400	2,07	0,01	0,11	2,19	341	0,282	0,463
23 g.	287 — 496	4,13	0,02	—	4,15	373	0,303	0,498
11 g.	291 — 591	5,33	0,04	0,09	5,46	406	0,315	0,517
14 g.	297 — 695	6,84	0,04	0,01	6,89	441	0,324	0,532

Błąd w określeniu α (a więc i R_T) spowodowany jest przede wszystkim błędem w odczycie na interferometrze różnicy koncentracji $c_2^{(0)} - c_2^{(1)}$. Oszacowany w ust. 1 maksymalny błąd, jaki może być popełniany przy pomiarze różnicy koncentracji wynosi 0,1%. W stosunku do mierzonych różnic koncentracji, wynoszących od 2,19% do 6,89% błąd ten stanowi od 4,5% do 1,5% mierzonych różnic. Takim też błędem obarczona będzie ostatecznie wyliczona stała. W jednostkach bezwzględnych wyniesie to w kolejnych przedziałach temperatur 0,014, 0,007, 0,006 i 0,005.

b. Przebiegi podwójne

W przebiegach podwójnych po ustaleniu się równowagi usuwa się gaz zawarty w jednym ze zbiorników (w naszym przypadku ze zbiornika zimnego) i z pozostałym gazem już wzbogaconym w dany składnik przeprowadza się przebieg termodyfuzyjny po raz drugi.

W tym przypadku przy wyznaczaniu stałej dyfuzji termicznej korzystałem z zależności wcześniej wprowadzonej w pracy (3):

$$\alpha = \frac{c_2 - c_2^{(1)}}{2C_1C_2} \cdot \frac{1 + \frac{T_0}{T_1} + \beta}{\ln \frac{T_1}{T_0} \left(1 + \frac{\beta}{2}\right)} \quad 3$$

gdzie

$$\beta = \frac{T_0}{T_1 - T_0} \cdot \frac{V_c}{V} \cdot \ln \frac{T_1}{T_0}$$

Dla przebiegów podwójnych dokonano pomiarów w trzech przedziałach temperatur. Ciekawe między innymi było i to jak ułożą się punkty eksperymentalne, otrzymane z pomiarów przebiegów pojedynczych i podwójnych.

Niżej wypisane zostały wyliczenia dla jednego z przypadków.

Dane: $T_0 = 292^\circ\text{K}$ $T_1 = 502^\circ\text{K}$ $V_c = 10 \text{ cm}^3$ $V = 1000 \text{ cm}^3$

$$c_2 - c_2^{(1)} = 5,04\%$$

poprawka na gaz w przewodzie = 0,05%

poprawka na czas relaksacji = 0,16%

$$\text{poprawione } c_2 - c_2^{(1)} = 5,25\%$$

Zatem $\beta = 0,0075,$

więc $\alpha = 0,307.$

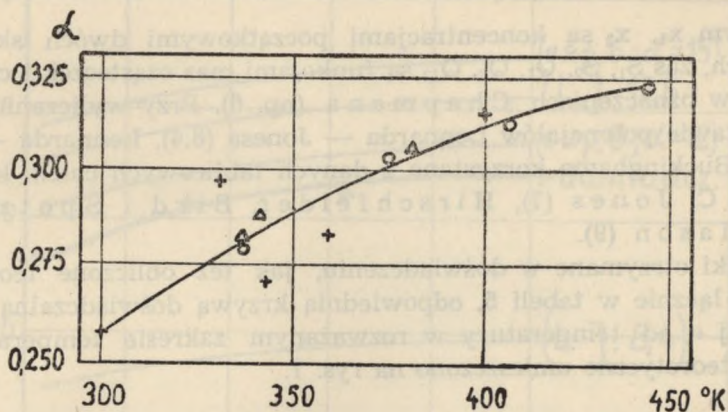
Wyniki pomiarów i obliczeń dla przebiegów podwójnych umieszczono w tabeli 4.

Tob. 4. Wyniki pomiarów stałej dyfuzji termicznej α dla mieszaniny $\text{H}_2 - \text{CO}_2$ w przebiegach podwójnych. Ciśnienie początkowe $p = 760 \text{ mm Hg}$

Czas I przebiegu	Czas II przebiegu	Temperatury zbiorników °K	$C_2^{(0)} - C_2^{(1)}$ w %	Poprawka na V_c	Poprawka na l	$C_2^{(2)} - C_2^{(1)}$ Poprawione	\bar{T}	α	R_T
24 g.	14 g.	291—403	2,60	0,03	0,04	2,67	341	0,284	0,466
24 g.	7 g.	293—406	2,56	0,03	0,14	2,73	344	0,289	0,475
24 g.	8 g.	292—502	5,04	0,05	0,16	5,25	378	0,307	0,504

Błędy, jakimi obarczone są ostateczne wartości α obliczone podobnie jak w przypadku przebiegów pojedynczych, w kolejnych przedziałach temperatur wynoszą 0,011, 0,011, 0,006.

Na wykresie 6 przedstawiono zależność stałej α od temperatury z wyróżnieniem punktów eksperymentalnych otrzymanych z przebiegów pojedynczych, od punktów otrzymanych z przebiegów podwójnych. Poza tym na wykresie umieszczono punkty eksperymentalne, otrzymane przez innych autorów w rozważanych przedziałach temperatur. Dane te zaczerpnięto z monografii K. E. Grew, T. L. Ibbes (1).



Rys. 6. Zależność stałej dyfuzji termicznej α od temperatury dla mieszaniny $H_2 - CO_2$. Skład mieszaniny 50% — 50%: O — punkty doświadczalne z przebiegów pojedynczych, Δ — punkty doświadczalne z przebiegów podwójnych, + — punkty doświadczalne zaczerpnięte z literatury (1)

Na wykresie uderza zgodność wyników otrzymanych z różnych przebiegów termodyfuzyjnych, przy czym błąd jaki praktycznie popełnia się przy doświadczalnym wyznaczaniu stałej jest, jak można sądzić z wykresu, dużo mniejszy od przewidywanego błędu maksymalnego.

Dane otrzymane przez innych autorów, które odbiegają znacznie od danych otrzymanych w tej pracy, pochodzą z lat wcześniejszych. Natomiast dane mniej więcej zgodne z otrzymanymi pochodzą z lat pięćdziesiątych.

Obliczenia teoretyczne wykonano dla temperatur 341°K, 373°K, 406°K i 441°K. Ze względu na słabą zależność α od temperatury, wartości stałej α dla temperatur 344°K i 378°K (tzn. pozostałych, dla których dokonano pomiarów doświadczalnych) niewiele odbiegają od wartości α w temperaturach 341°K i 373°K.

Przy obliczaniu α na podstawie różnych założeń co do oddziaływań międzycząsteczkowych korzystano ze stałych potencjału r_1, r_2, r_{12} ,

$\frac{\varepsilon_1}{k}, \frac{\varepsilon_2}{k}, \frac{\varepsilon_{12}}{k}$ wyznaczonych w pracy (5).

Stałą α z teorii oblicza się na podstawie wzoru

$$\alpha = 5(C - 1)g$$

gdzie

$$C = \frac{2\Omega_{12}^{(1)}(2)}{5\Omega_{12}^{(1)}(1)} \quad g = \frac{x_1 S_1 - x_2 S_2}{x_1 Q_1^2 + x_2 Q_2^2 + x_1 x_2 Q_{12}}$$

przy czym x_1, x_2 są koncentracjami początkowymi dwóch składników gazowych, zaś $S_1, S_2, Q_1, Q_2, Q_{12}$ są funkcjami mas cząsteczek i całek zderzeń Ω w oznaczeniach Chapmana (np. 6). Przy wyliczaniu stałej α na podstawie potencjałów Lennarda — Jonesa (8,4), Lennarda — Jonesa (12,6) i Buckinghama korzystano z danych tablicowych całek, które wyliczył R. C. Jones (7), Hirschfelder, Bird i Spotz (8) oraz E. A. Mason (9).

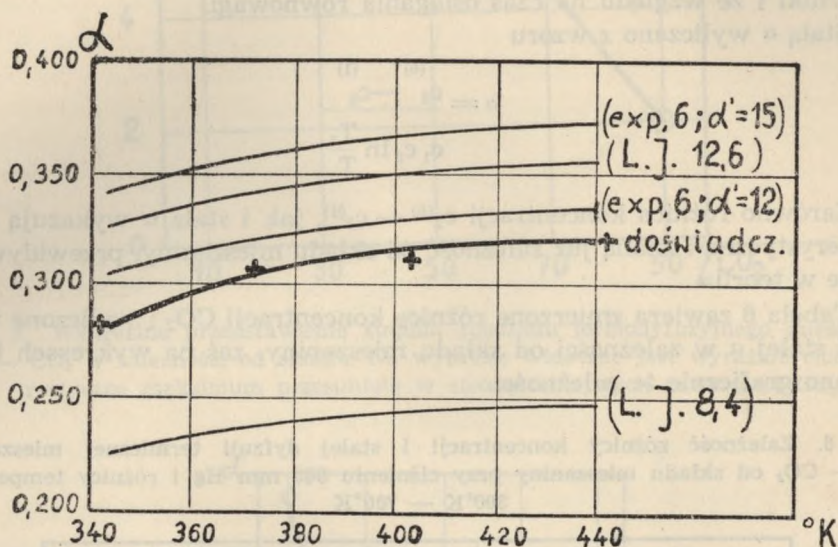
Wyniki otrzymane w doświadczeniu, jak też obliczone teoretycznie zebrano łącznie w tabeli 5, odpowiednią krzywą doświadczalną zależności stałej α od temperatury w rozważanym zakresie temperatur oraz krzywe teoretyczne umieszczono na rys. 7.

Tab. 5. Zebranie wyników pomiarów i wyliczeń teoretycznych stałej dyfuzji termicznej α dla mieszaniny $H_2 - CO_2$

α	T°K			
	341	373	406	441
Z doświadczenia	0,283	0,303	0,315	0,324
Potencjał L.J. (8,4)	0,223	0,237	0,240	0,244
Potencjał L.J. (12,6)	0,324	0,338	0,347	0,358
Potencjał (exp,6); $\alpha' = 12$	0,302	0,316	0,327	0,338
Potencjał (exp,6); $\alpha' = 15$	0,343	0,355	0,368	0,378

Z tabeli i wykresu zawierającego porównanie danych doświadczalnych z teorią można wysnuć ciekawe wnioski, co do „sztywności” cząsteczek $H_2 - CO_2$ przy zderzeniach. „Sztywność” ta jest matematycznie wyrażona w potencjale Lennarda — Jonesa przez wykładnik potęgo-

wy oddziaływania odpychającego, a w potencjale Buckinghama przez parametr α' . Jak było wyliczone, cząsteczki o „sztywności” doskonałej winny dawać w przypadku $H_2 - CO_2$ stałą $\alpha = 0,609$. Im bardziej stała α będzie osiągała mniejsze od 0,609 wartości, tym „sztywność” cząsteczek będzie mniej doskonała. Wniosek ten potwierdza się w tabeli podającej zestawienie wartości teoretycznych stałej α , gdyż przy wykładniku w wyrażeniu na potencjał sił odpychających Lennarda — Jonesa, równym — 8 wyliczone wartości stałej α są mniejsze od wartości obliczonych przy



Rys. 7. Wykreślne przedstawienie zależności umieszczonych w tabeli (5)
+ — dane doświadczalne

wykładniku —12. Natomiast dla potencjału Buckinghama wyliczone wartości stałej dyfuzji termicznej są większe przy parametrze $\alpha' = 15$, niż przy parametrze $\alpha' = 12$. Jeżeli więc, mając powyższe na uwadze, porównamy wartości doświadczalne stałej α z wartościami teoretycznymi, to wnioski są następujące. Dla potencjału Lennarda-Jonesa wykładnik w wyrażeniu na potencjał sił odpychających winien być zawarty między —8 a —12; obliczenia orientacyjne wskazują, że powinien on być równy —10,3. Natomiast dla potencjału Buckinghama parametr tego potencjału w przypadku pola sił w mieszaninie $H_2 - CO_2$ winien być mniejszy od 12, a mianowicie winien przyjmować wartość 10,6.

Ostateczne potwierdzenie tych wniosków będzie możliwe dopiero po opracowaniu przypadków potencjału Lennarda — Jonesa i zmodyfikowanego potencjału Buckinghama dla proponowanych wyżej parametrów.

4. ZALEŻNOŚĆ STAŁEJ α OD SKŁADU MIESZANINY $H_2 - CO_2$

Przeprowadzony w tym celu cykl pomiarów został wykonany przy różnicy temperatur $300^\circ K - 700^\circ K$, oraz przy ciśnieniu 380 mm Hg. Mieszanina do przebiegów termodyfuzyjnych kolejno zawierała 10%, 30%, 50%, 70% i 90% dwutlenku węgla (w proporcjach cząsteczkowych). Dla każdego składu przebieg termodyfuzyjny powtarzany był dwukrotnie. Różnice koncentracji (np. CO_2) w obu zbiornikach mierzone interferometrycznie były poprawiane ze względu na objętość przewodu łączącego zbiorniki i ze względu na czas osiągnięcia równowagi.

Stałą α wyliczano z wzoru

$$\alpha = \frac{c_2^{(0)} - c_2^{(1)}}{c_1 c_2 \ln \frac{T_1}{T_0}}$$

Zarówno różnica koncentracji $c_2^{(0)} - c_2^{(1)}$, jak i stała α wykazują charakterystyczną i znaną już zależność od składu mieszaniny, przewidywaną także w teorii.

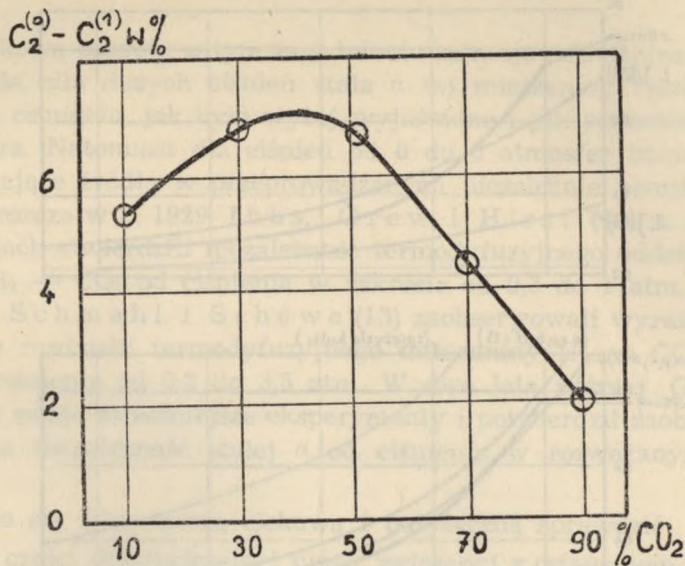
Tabela 6 zawiera zmierzone różnice koncentracji CO_2 i wyliczone wartości stałej α w zależności od składu mieszaniny, zaś na wykresach 8 i 9 podano graficznie te zależności.

Tab. 6. Zależność różnicy koncentracji i stałej dyfuzji termicznej mieszaniny $H_2 - CO_2$ od składu mieszaniny przy ciśnieniu 380 mm Hg i różnicy temperatur $300^\circ K - 700^\circ K$

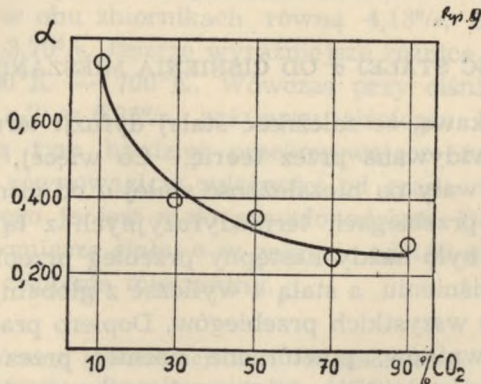
% CO_2	10	30	50	70	90
$C_2^{(0)} - C_2^{(1)}$ w %	5,65	6,88	6,87	4,45	1,94
α	0,728	0,387	0,324	0,248	0,250

W celu porównania danych otrzymanych w doświadczeniu z teorią wyliczono zależność α od składu mieszaniny w warunkach, w których przebiegało doświadczenie przy założeniu różnych oddziaływań międzycząsteczkowych.

Rzecz charakterystyczna, że porównanie zależności doświadczalnych α od składu mieszaniny $H_2 - CO_2$ z odpowiednimi zależnościami teoretycznymi wskazuje na te same związki, które otrzymane były z porównania odpowiednich zależności stałej α od temperatury. Mianowicie, krzywa doświadczalna (rys. 10) leży między krzywymi teoretycznymi otrzymanymi dla przypadków potencjału Lennarda — Jonesa (12,6) i (8,4),



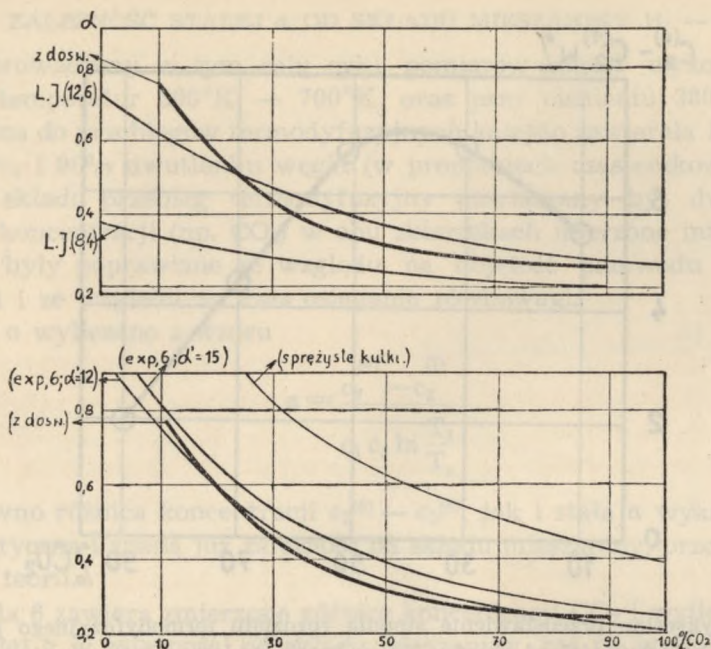
Rys. 8. Wykreślne przedstawienie stopnia rozdzielności termodyfuzyjnej mieszaniny $H_2 - CO_2$ w zależności od składu. Na wykresie widoczne jest wyraźnie charakterystyczne maksimum przesunięte w stronę mniejszych zawartości CO_2 .



Rys. 9. Zależność stałej termodyfuzji α od składu mieszaniny $H_2 - CO_2$.

oraz niżej krzywych dla potencjału Buckinghama przy stałej potencjału $\alpha' = 12$ i $\alpha' = 15$ (poza niewielkimi krańcami krzywej).

Ten fakt potwierdza wyprowadzony poprzednio wniosek, że najlepszą zgodność z doświadczeniem w przypadku przebiegów termodyfuzyjnych mieszaniny $H_2 - CO_2$ otrzymać można na podstawie potencjału Lennarda — Jonesa, lub na podstawie zmodyfikowanego potencjału Buckinghama przy parametrze tego potencjału α' odpowiednio mniejszym od 12.



Rys. 10. Graficzne porównanie zależności doświadczalnych i teoretycznych stałej α od składu mieszaniny $\text{H}_2 - \text{CO}_2$

5. ZALEŻNOŚĆ STAŁEJ α OD CIŚNIENIA MIESZANINY $\text{H}_2 - \text{CO}_2$

Jest rzeczą ciekawą, że zależność stałej dyfuzji termicznej od ciśnienia nie jest przewidywana przez teorię. Co więcej, pierwsze pomiary (lata 1930) wskazywały na niezależność stałej α od ciśnienia. Dlatego też w wielokrotnych przebiegach termodyfuzyjnych z tą samą mieszaniną wyjściową można było każdy następny przebieg przeprowadzać w odpowiednio niższym ciśnieniu, a stałą α wyliczać z globalnych danych otrzymanych łącznie ze wszystkich przebiegów. Dopiero prace D r i c k m e r a (10) i współpracowników, powtórzone później przez innych badaczy, stwierdziły wyraźną zależność stałej α od ciśnienia, ale dopiero począwszy od około 3 atmosfer wzwyż. Na ogół stała α rośnie wraz ze wzrostem ciśnienia, ale nie jest to regułą. Znane są mieszaniny, jak np. $\text{N}_2 - \text{CH}_4$, dla której stała α maleje wraz ze wzrostem ciśnienia.

Wyjaśnienie tych zależności podał B e c k e r (11). Opiera się ono na odchyleniach gazu rzeczywistego od postulatów zawartych w teorii (między innymi dotyczących termodyfuzji), którym winien gaz odpowiadać. Te odchylenia rzeczywistych właściwości gazów od postulowanych powodują obok rozdziału termodyfuzyjnego dodatkowy rozdział. Ponieważ odchylenia od idealizujących założeń są tym większe, im wyższe jest

ciśnienie gazu, przeto obserwuje się zależność rozdziału gazu również i od ciśnienia.

Wyjątkową pozycję w tym zagadnieniu zajmuje mieszanina $H_2 - CO_2$. Co prawda, dla dużych ciśnień stała α tej mieszaniny rośnie wraz ze wzrostem ciśnienia, jak było wyżej wyjaśnione i jak stwierdzają pomiary Beckera. Natomiast dla ciśnień od 0 do 3 atmosfer istnieją kontrowersje mające źródło w przeprowadzanych niezależnie pomiarach. Mianowicie jeszcze w r. 1929 Ibbs, Grew i Hirst (12) w swych doświadczeniach stwierdzili niezależność termodyfuzyjnego oddzielania mieszaniny $H_2 - CO_2$ od ciśnienia w zakresie od 0,3 do 1 atm. Natomiast w r. 1940 Schmahli i Schewe (13) zaobserwowali wyraźne zmniejszenie się rozdziału termodyfuzyjnego mieszaniny $H_2 - CO_2$ w miarę wzrostu ciśnienia od 0,2 do 3,5 atm. W dwa lata później Grew (14) powtórzył swoje wcześniejsze eksperymenty i potwierdził zaobserwowaną poprzednio niezależność stałej α od ciśnienia w rozważanym zakresie ciśnień.

Wydało się więc rzeczą ciekawą i pożyteczną sprawdzić te wyniki.

Już w części doświadczalnej pracy związanej z osiągnięciem stanu równowagi zostało stwierdzone, że rozdział termodyfuzyjny mieszaniny $H_2 - CO_2$ jest mniejszy w wyższym ciśnieniu niż w ciśnieniu niższym. Mianowicie z wykresów 2 i 3 wynika, że przy tych samych temperaturach $300^\circ K - 500^\circ K$ otrzymano przy ciśnieniu 380 mm Hg różnicę koncentracji CO_2 w obu zbiornikach równą 4,13%, zaś przy ciśnieniu 700 mm Hg tylko 3,70%. Jeszcze wyraźniejsze różnice występowały przy temperaturach $300^\circ K - 700^\circ K$. Wówczas przy ciśnieniu 380 mm Hg otrzymano $c_2^{(0)} - c_2^{(1)} = 6,85\%$, zaś przy ciśnieniu 700 mm Hg tylko 4,75%. Dane te są tym bardziej przekonujące, że łączą się z całą krzywą osiągnięcia równowagi w zależności od czasu, tak iż możliwość błędu podważającego je jest mało prawdopodobna. Dane te zostały potwierdzone przy pomiarze stałej α w zakresie od 100 mm Hg do 700 mm Hg początkowego ciśnienia mieszaniny.

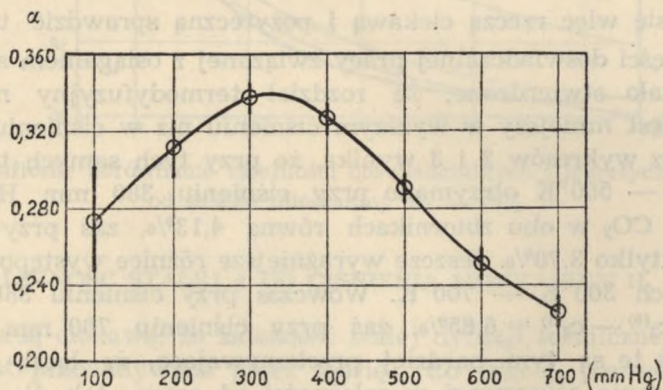
Tab. 7. Zależność różnicy koncentracji CO_2 w zbiornikach zimnym i gorącym i stałej dyfuzji termicznej α dla mieszaniny $H_2 - CO_2$ od ciśnienia tej mieszaniny. Temperatury zbiorników $300^\circ K - 700^\circ K$. Skład mieszaniny 50% — 50%

Ciśnienie (mm Hg)	100	200	300	380	500	600	700
$C_2^{(0)} - C_2^{(1)} (\%)$	5,97	6,73	7,08	6,89	6,01	5,38	4,77
α	0,278	0,315	0,335	0,324	0,283	0,254	0,224

Tabela 7 podaje otrzymane różnice koncentracji i wyliczone wartości stałej α w zależności od ciśnienia.

Błędy, jakimi obarczone są pomiary, szczególnie przy małych ciśnieniach są stosunkowo duże ze względu na zmniejszoną czułość interferometru. I tak różnica koncentracji $c_2^{(0)} - c_2^{(1)}$ mierzona przy początkowym ciśnieniu mieszaniny 100 mm Hg może być obarczona błędem dochodzącym do 10% mierzonej wartości, jednakże przy ciśnieniu 200 mm Hg błąd może dochodzić już tylko do 5% wartości $c_2^{(0)} - c_2^{(1)}$. Pomiary dokonane z mieszaniną o początkowym ciśnieniu 300 lub więcej mm Hg mogą być obarczone błędem około 2%. Te błędy, wobec liniowej zależności α od różnicy koncentracji $c_2^{(0)} - c_2^{(1)}$ przenoszą się bez zmiany wartości także i na wyliczoną stałą.

Na wykresie 11 podano zależność mierzonej wartości stałej α od ciśnienia, przy czym punkty eksperymentalne zostały przecięte pionowymi odcinkami, których długość oznacza możliwy zakres popełnionego błędu.



Rys. 11. Wykres przedstawia zależność stałej termodyfuzji α mieszaniny $H_2 - CO_2$ od ciśnienia. Temperatury zbiorników wynosiły odpowiednio $300^\circ K$ i $700^\circ K$. Mieszanina była brana w równych proporcjach cząsteczkowych

Jeżeli przy krańcowej ostrożności zakwestionować by się mogło zmianę wartości stałej α w obrębie ciśnień od 100 do 400 mm Hg, to najbardziej nawet krytyczna analiza nie może podważyć zmniejszania się stałej α wraz ze wzrostem ciśnienia od 400 do 700 mm Hg.

Wobec tego przeprowadzone tu eksperymenty potwierdziły wyniki otrzymane z doświadczeń Schmahl'a i Schewe, a nie wyniki otrzymane przez Grewa.

Zdaniem autora niniejszej pracy zachowanie się stałej α w przedziale ciśnień 100 mm Hg — 760 mm Hg wykazuje wyraźne maksimum przy ciśnieniu około 300 mm Hg. Dla ciśnień mniejszych i większych stała α maleje. Byłoby sprawą ciekawą prześledzić doświadczalnie tę zależność

w zakresie ciśnień od 1 atm. do 3 atm. i znaleźć drugi punkt ekstremalny krzywej, w którym stała α osiąga minimum, by potem, jak wykazały pomiary Drickamera i Beckera, rosnąć w miarę wzrostu ciśnienia powyżej 3 atm. Aparatura szklana, używana w tej pracy nie nadawała się niestety, do pomiaru stałej α dla ciśnień większych od atmosferycznego.

* * *

Niech mi będzie wolno podziękować Panu Doc. Dr A. Teske za wiele cennych rad i owocnych dyskusji związanych z zagadnieniami, o których mowa w pracy.

PISMIENNICTWO

1. Grew K. E., Ibbs T. L.: Thermal Diffusion in Gases, Cambridge University Press, 1952, s. 123.
2. Nettley P. T.: Proc. Phys. Soc. (London) **B 67**, 753 (1954).
3. Szpikowski S.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, sec. AA, **VIII**, 8 (1953).
4. Brown H.: Phys. Rev. **58**, 661 (1940).
5. Szpikowski S.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, sec. AA, **X**, 4 (1958).
6. Chapman S., Cowling T. G.: The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases, Cambridge 1953, s. 157.
7. Jones R. C.: Phys. Rev. **58**, 111 (1940), **59**, 1019 (1940).
8. Hirschfelder J O., Bird R. B., Spotz E. L.: J. Chem. Phys. **16**, 968 (1948).
9. Mason E. A.: J. Chem. Phys. **22**, 169 (1954).
10. Drickamer H. G., O'Brien V. J., Breese J. C., Ockert C. E.: J. Chem. Phys. **16**, 122 (1948).
11. Becker E. W.: J. Chem. Phys. **19**, 131 (1951).
12. Ibbs T. L., Grew K. E., Hirst A. A.: Proc. Phys. Soc. **41**, 456 (1929).
13. Schmahl N. G., Schewe J.: Z. Elektrochem. **46**, 203 (1940).
14. Grew K. E.: Nature (London) **150**, 320 (1942).

РЕЗЮМЕ

Проведенные экспериментальные исследования по вопросу достижения равновесия в термодиффузных ходах смеси $H_2 - CO_2$ показали, что достижение равновесия возникает, как предусматривает теория, экспонентным способом. Однако установленные в различных условиях давления и температуры сроки релаксации были систематически больше в сравнении со сроками релаксации, установленными теоретическим путем.

Определенные на основании опыта постоянные α термической диффузии $H_2 - CO_2$ в зависимости от состава смеси и температуры были

в общем согласны с ранее установленными измерениями, обогатили всё же скудные экспериментальные данные по этому вопросу. Сравнение этих данных с произведенными теоретическими исчислениями на основании интермолекулярных потенциалов Леннарда — Джонса и Бекингема дало возможность оценить показатель степени в выражении потенциала противодействующих сил в потенциале Леннарда — Джонса, равно как определения постоянной α' потенциала Бекингема так, чтобы теоретические данные наиболее соответствовали данным, намеченным в опыте.

Были также проведены измерения постоянной термической диффузии в зависимости от давления смеси $H_2 - CO_2$ в границах от 100 мм Hg до 700 мм Hg. Измерения выказали наличие максимума поблизости 320 мм Hg. Эти измерения свидетельствуют в пользу измерений, проведенных Шмалем и Шеве, но не Грю.

SUMMARY

It has been shown that in the process of thermodiffusion the $H_2 - CO_2$ mixture tends exponentially to a state of equilibrium in accordance with the generally accepted theory. The relaxation times for various temperatures and pressures were, however, systematically larger than those predicted by theory. The values of the thermodiffusion constant α found by the author agreed with the scanty data obtained by earlier observers. It was possible to assign values fitting the experimental data to the exponent in the Lennard — Jones repulsing potential and to the constant α' in the modified Buckingham potential.

The thermodiffusion constant of the $H_2 - CO_2$ mixture was measured at pressures ranging from 100 mm Hg to 700 mm Hg. It exhibits a maximum of nearly 320 mm Hg. The measurements seem to confirm the results of Schamhl and Schewe, but not those of Grew.