

Z Katedry Fizyki Ogólnej Wydziału Mat. Fiz. Chem. UMCS
Kierownik: doc. dr Danuta Stachórska

Juliusz SIELANKO, Marek SOWA

**Wpływ ciśnienia na wielkość stałej termodyfuzji dla mieszanin
 H_2-CO_2 i H_2-N_2O**

Влияние давления на величину коэффициента термодиффузии для смесей
 $H_2 - CO_2$ и $H_2 - N_2O$

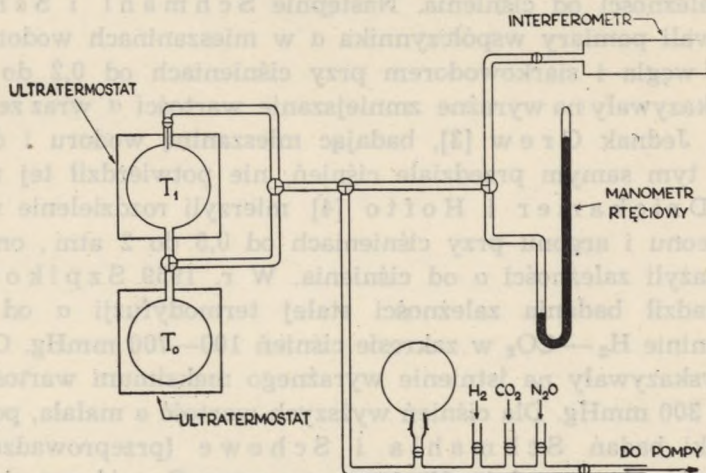
Pressure Influence on the Thermal Diffusion Factor in $H_2 - CO_2$
and $H_2 - N_2O$ Mixtures

Istnieje szereg publikacji dotyczących badania zależności współczynnika termodyfuzji α od ciśnienia, jednakże sprawa przebiegu tej zależności, szczególnie w zakresie ciśnień poniżej 1 atm., jest nadal warta uwagi ze względu na kontrowersyjność wyników pomiarów otrzymywanych przez różnych autorów. W r. 1929 Ibb's, Grew i Hirst [1], mierząc współczynnik α w zakresie ciśnień 0,3 do 1 atm., nie stwierdzili żadnej zależności od ciśnienia. Następnie Schmahl i Schewe [2] opublikowali pomiary współczynnika α w mieszaninach wodoru z dwutlenkiem węgla i siarkowodorem przy ciśnieniach od 0,2 do 3,5 atm., które wskazywały na wyraźne zmniejszanie wartości α wraz ze wzrostem ciśnienia. Jednak Grew [3], badając mieszaninę wodoru i dwutlenku węgla w tym samym przedziale ciśnień, nie potwierdził tej zależności. Później Drickamer i Hofto [4] mierzyli rozdzielenie w mieszaninach neonu i argonu przy ciśnieniach od 0,5 do 2 atm, oni również nie zauważyli zależności α od ciśnienia. W r. 1959 Szpikowski [5] przeprowadził badania zależności stałej termodyfuzji α od ciśnienia w mieszaninie $H_2 - CO_2$ w zakresie ciśnień 100—700 mmHg. Otrzymane wyniki wskazywały na istnienie wyraźnego maksimum wartości α przy ciśnieniu 300 mmHg. Dla ciśnień wyższych wartość α malała, potwierdzając wyniki badań Schmahla i Schewe (przeprowadzone badania [6] wykazały, że zależność otrzymana przez Szpikowskiego [5] mogła być wynikiem nałożenia się konwekcji na proces termodyfuzji).

W r. 1962 Kotousow [7] przeprowadził bardzo staranne pomiary stałej α w zakresie ciśnień od 0,01 do 0,8 atm. dla mieszanin $N_2 - CO_2$, $H_2 - CO_2$ i $He - Ar$. Użył on aparatury typu „dwa zbiorniki”, w której przewód łączący wypełniony był porowatą substancją. Kotousow stwierdził wyraźnie zmniejszanie się współczynnika α wraz ze spadkiem ciśnienia od 0,2 do 0,01 atm. Natomiast w obszarze ciśnień 0,2—0,8 atm. zmienia się on tylko o ok. 10—20%. Waldman [8] poddał w wątpliwość pomiary Kotousowa, sugerując, że otrzymane zależności mogły wynikać z powodu użycia w aparaturze porowatego materiału łączącego oba zbiorniki. Deal, Itterbeek i Cauwenbergh [9] powtórzyli pomiary Kotousowa w zakresie ciśnień od 1 do 400 mmHg, przyjmując warunki doświadczalne podobne do eksperymentu Kotousowa. Przegrodę z porowatego materiału zastąpiono cienkim przewodem. Wyniki pomiarów nie wykazały tym razem wpływu ciśnienia na stałą termodyfuzji.

W pracy [10] autor otrzymał zależność zbliżoną do wyników Kotousowa, jednak w stosowanej przez niego aparaturze mogły powstać prądy konwekcyjne (dokładna analiza wyników pracy [10] będzie opublikowana).

Powyższe kontrowersje skłoniły autorów niniejszej pracy do zbadania wpływu ciśnienia na wartość stałej termodyfuzji α dla mieszanin $H_2 - CO_2$ i $H_2 - N_2O$ w zakresie ciśnień 20—600 mmHg. Pomiary przeprowadzono przy pomocy aparatury typu „dwu zbiorników”. Zbiorniki termodyfuzyjne umieszczono w ultratermostatach, umożliwiającym zachowanie stałej temperatury z dokładnością do $0,1^\circ C$. (ryc. 1, tab. 1).

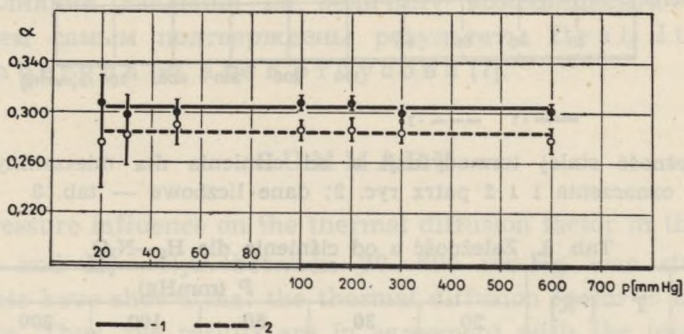


Ryc. 1. Schemat aparatury

Tab. 1. Niektóre dane charakteryzujące aparaturę

Pojemność każdego ze zbiorników	1000 cm ³
Długość przewodu łączącego zbiorniki	16 cm
Średnica przewodu	1 cm
Temperatura zbiornika chłodnego — T_0	288 °K
Temperatura zbiornika ogrzewanego — T_1	383 do 453°K

Przy określaniu składu mieszaniny wykorzystano z interferometru typu Jamine'a produkcji Veb Carl Zeiss Jena. Celem zapewnienia możliwie dokładnych pomiarów rozdzielania termodyfuzyjnego, w interferometrze zastosowano komorę o długości równej 1 m. Zmiana ciśnienia mieszaniny $H_2 - CO_2$ w komorze interferometru o 1 mmHg powoduje w tych warunkach przesunięcie odczytu na bębnie interferometru o ok. 20 podziałek. Należało więc mierzyć ciśnienie z dokładnością przynajmniej do 0,05 mmHg, by błąd spowodowany niedokładnością napełnienia komory interferometru dożądanego ciśnienia nie przekraczał 1 podziałki skali bębna. Z powodzeniem udało się to uzyskać przez zastosowanie katetometru do odczytu poziomu rtęci w zwykłym manometrze rtęciowym. Pomiaru składu mieszaniny dokonywano przy ciśnieniach 20, 30, 50 i 100 mmHg. Maksymalny procentowy błąd pomiaru rozdzielania (a tym samym i stałej termodyfuzji α) dla tych ciśnień wynosił odpowiednio: dla mieszaniny $H_2 - CO_2$: 12, 8, 5, 3%; dla mieszaniny $H_2 - N_2O$: 11, 7,5, 4,5, 2%.



Ryc. 2. Zależność stałej termodyfuzji α od ciśnienia dla mieszaniny $H_2 - CO_2$, 1 — wyniki dla $T_1 = 453^\circ K$, $T_0 = 288^\circ K$, 2 — wyniki dla $T_1 = 373^\circ K$, $T_0 = 288^\circ K$; dane liczbowe w tab. 2.

Pomiary zależności stałej termodyfuzji α od ciśnienia dla mieszanin $H_2 - CO_2$ i $H_2 - N_2O$ dokonane zostały przy dwóch różnych temperaturach zbiornika ogrzewanego ($T_1 = 373^\circ K$ i $T_1 = 453^\circ K$). Temperatura

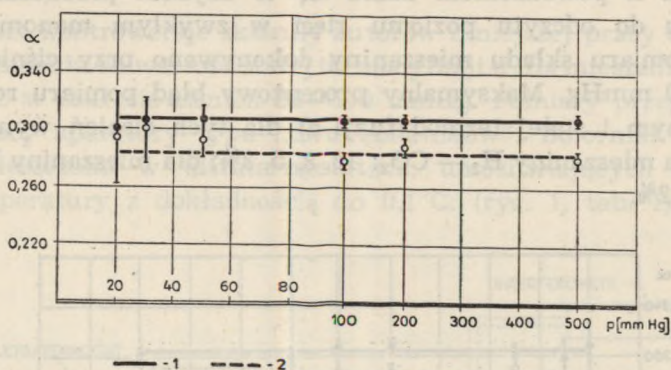
Tab. 2. Zależność α od ciśnienia dla $H_2 - CO_2$

$H_2 - CO_2$	$T - [^{\circ}K]$	P (mmHg)						
		20	30	50	100	200	300	600
α	$T_1 = 373$ $T_0 = 288$	0,275	0,283	0,289	0,288	0,287	0,285	0,278
	$T_1 = 453$ $T_0 = 288$	0,309	0,298	0,301	0,308	0,309	0,300	0,301

zbiornika zimnego była stała i równa $T_0 = 288^{\circ}K$. Współczynnik termodyfuzji wyznaczono ze wzoru:

$$\alpha = \frac{C_2^0 - C_2^1}{C_1 C_2 \ln \frac{T_1}{T_0}}$$

gdzie: c_1, c_2 — koncentracje początkowe obu składników, c_2^0 — koncentracja cięższego składnika w zimnym zbiorniku, c_2^1 — koncentracja cięższego składnika w zbiorniku gorącym.



Ryc. 3. Zależność stałej termodyfuzji α od ciśnienia dla mieszaniny $H_2 - N_2O$; oznaczenia 1 i 2 patrz ryc. 2; dane liczbowe — tab. 3

Tab. 3. Zależność α od ciśnienia dla $H_2 - N_2O$

$H_2 - N_2O$	$T - [^{\circ}K]$	P (mmHg)					
		20	30	50	100	200	500
α	$T_1 = 373$ $T_0 = 288$	0,294	0,300	0,283	0,278	0,288	0,280
	$T_1 = 453$ $T_0 = 288$	0,300	0,304	0,307	0,306	0,307	0,308

Wyniki pomiarów dla mieszaniny $H_2 - CO_2$ przedstawione są na ryc. 2, zaś dla mieszaniny $H_2 - N_2O$ na ryc. 3. Jak widać, rezultaty

otrzymane w tej pracy nie wykazują wpływu ciśnienia na wielkość stałej termodyfuzji α . Tym samym potwierdzone zostały wyniki pomiarów Deala, Itterbeeka i Cauwenbergha [9], a nie Kotousowa [7].

PIŚMIENNICTWO

1. Grew K. E., Ibbs T. L., Hirst A. A.: Proc. Phys. Soc., **41**, 456 (1929).
2. Schmahl N. S., Schewe J.: Zeits. Elektrochem., **46**, 203 (1940).
3. Grew K. E.: Nature, London, **150**, 320 (1942).
4. Drickamer H. G., Hofto J. R.: J. Chem. Phys., **17**, 1165 (1949).
5. Szpikowski S.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **14**, 30 (1959).
6. Sielanko J., Szpikowski S., Kowalczywska-Rosińska Z.: Folia Soc. Scient. Lublinensis, sectio C, **7/8**, 19 (1967/68).
7. Котоусов С.: ЖТФ, **2**, 224 (1962)
8. Waldman L.: Naturforsch., **18a**, 417 (1963).
9. Deal Van A., Itterbeek Van A., Cauwenbergh H.: Physica, **32**, 621 (1966).
10. Sielanko J.: Folia Soc. Scient. Lublinensis sectio C, **7/8**, 3 (1967/68).

РЕЗЮМЕ

В работе описываются результаты исследований зависимости коэффициента термодиффузии от давления для смеси $H_2 - CO_2$ и $H_2 - N_2O$ (в пределах давления от 20 до 600 мм Hg). Измерения не показали влияния давления на величину коэффициента термодиффузии, тем самым подтверждены результаты Deal, Itterbeek Cauwenbergh'a [9], а не Котоусова [7].

SUMMARY

The pressure influence on the thermal diffusion factor in the mixtures $H_2 - CO_2$ and $H_2 - N_2O$ between 20—600 mmHg was studied. The experiments have shown that the thermal diffusion factor is independent of pressure. Thus, the results are in agreement with the measurements of Deal, Itterbeek and Cauwenbergh [9], but not with those of Kotousow [7].

