



Univerza v Mariboru

Fakulteta za naravoslovje
in matematiko

DOLOČANJE SESTAVE PLINSKE MEŠANICE Z MERJENJEM HITROSTI ULTRAZVOKA

Diplomski seminar na študijskem programu 1. stopnje Fizika

Klemen Korže

Mentor: doc. dr. Robert Hauko

Maribor, 2023

KORŽE, K.: Določanje sestave plinske mešanice z merjenjem hitrosti ultrazvoka
Diplomski seminar, Univerza v Mariboru, Fakulteta za naravoslovje in matematiko, Oddelek za fiziko, 2023.

POVZETEK

V diplomskem seminarju predstavimo izdelavo in umeritev merilnega sistema za merjenje hitrosti ultrazvoka v plinih. V dvokomponentnih mešanicah zraka in dovedenih plinov vodika, helija in ogljikovega dioksida izmerimo deleže dodanih plinov na osnovi izmerjenih hitrosti in jih primerjamo s teoretično napovedanimi vrednostmi. Ugotovimo, da je bil dodani plin med meritvijo popolnoma premešan z zrakom in porazdeljen po celotni prostornini merilne posode. Iz daljšega neprekinjenega merjenja hitrosti v zaprtem merilnem sistemu iz PVC stene izmerimo eksponentno zmanjševanje deležev posameznih dodanih plinov s časom. Za vse tri dodane pline določimo difuzijske in jih primerjamo z objavljenimi vrednostmi za PVC.

Ključne besede: hitrost ultrazvoka v plinih, merjenje deleža plina v zraku, difuzija vodika skozi PVC, difuzija helija skozi PVC, difuzija ogljikovega dioksida skozi PVC

ABSTRACT

We report on the setup and calibration of a measurement system for precise measurement of ultrasonic velocities in gases. In binary mixtures of air and injected gases of hydrogen, helium, and carbon dioxide, we measure fractions of the added gases using the measured velocities and compare them with theoretical predictions. We find that the added gas is completely mixed with the air during the measurement and distributed over the entire volume of the measuring vessel. During a longer continuous velocity measurement in a closed measuring system made of PVC wall, we measure an exponential decrease of the fractions of each added gas with time. We determine diffusion coefficients for all three added gases and compare them with published values for PVC.

Key words: ultrasonic velocity in gases, measurement of gas fraction in air, hydrogen diffusion through PVC, helium diffusion through PVC, carbon dioxide diffusion through PVC

Kazalo

1	Uvod	1
2	Teorija	2
2.1	Hitrost zvoka v plinih.....	2
2.2	Difuzija	7
3	Eksperiment.....	8
3.1	Umeritev merilnega sistema.....	9
4	Meritve in rezultati	11
4.1	Merjenje deležev H ₂ , He in CO ₂	12
4.2	Merjenje spreminjanja deležev H ₂ , He in CO ₂	15
5	Zaključek.....	21

1 Uvod

Hitrost zvoka v plinu je odvisna od molekulske sestave plinske mešanice in njene temperature. Ultrazvok se skozi plin širi enako hitro kot zvok. Zaradi višje frekvence in s tem manjše valovne dolžine pa se širi skoraj kot ravni val. Ker praktično ni uklona, odbojev od sten in posledičnih interferenčnih pojavov, je v splošnem merjenje hitrosti ultrazvoka natančnejše od hitrosti slišnega zvoka [1]. Če smo zmožni natančno meriti hitrost ultrazvoka v plinski mešanici, lahko preko tega merimo tudi delež posamezne vrste plina v dvokomponentnih plinskih mešanicah [2]. Zmožnost določevanja sestave plinske mešanice in opazovanje uhajanja (difuzije) posamezne vrste plina iz merilnega sistema lahko ima pomembne aplikativne vrednosti, na primer na področju rentgenske absorpcijske spektroskopije, vzdrževanju inertne atmosfere (helij, argon) in shranjevanju vodika [3].

V okviru raziskovalnega dela, opisanega v diplomskem seminarju, smo si zadali cilj postaviti in umeriti merilni sistem za čim bolj natančno merjenje hitrosti ultrazvoka v plinski mešanici in določevanje sestave plinske mešanice. Zanimala sta nas natančnosti merilne metode in njene omejitve pri znanih termodinamičnih pogojih (temperatura in vlažnosti zraka, tlak v posodi) za plinske mešanice iz zraka in različnih dodanih plinov: vodik (H_2), helij (He), ogljikov dioksid (CO_2), katerih molske mase se zaznavno razlikujejo od molske mase zraka.

Kot dodatni cilj naloge smo si zadali meritev difuzije naštetih plinov (H_2 , He, CO_2) iz merilnega sistema v okolico. Zanimalo nas je, v kolikšni meri in kako natančno se da z daljšo zvezno časovno meritvijo hitrosti ultrazvoka in tlaka v plinski mešanici opazovati zmanjševanje deleža izbranega plina v posodi, če je posoda zaprta in je tlak v njej enak zunanjemu tlaku. Iz pregleda literature [3-5] smo ugotovili, da difundira H_2 skozi večino plinov in trdnin (zrak, beton, mavec,..) nekoliko hitreje kot He, medtem ko difundira CO_2 precej počasneje. Pričakovano prodirajo v splošnem manjše molekule (H_2 , He) skozi snov hitreje kot večje (CO_2). V vodi in trdnem polivinilkloridu (PVC) se razmerje difuzije med H_2 in He zamenja [4, 6].

Pri načrtovanju eksperimenta smo že upoštevali nekatere morebitne omejitve. Natančnost merjenja časa med oddanom in prejetim ultrazvočnim pulzom je omejena zaradi omejitve elektronskega časovnega mehanizma, zato smo poskušali konstruirati čim daljšo plinsko posodo. Omejitev količine uporabljenih plinov je po drugi strani narekovala posodo z ne preveliko skupno prostornino. Vse meritve so bile načrtovane pri skupnem tlaku plina v posodi, ki bi naj bil enak zunanjemu tlaku. Na ta način smo želeli preprečiti morebitne spremembe razdalje med oddajnikom in sprejemnikom ultrazvoka zaradi prožnih odzivov sten merilnega sistema na tlačne razlike. Za pripravo mešanic smo potrebovali natančna merjenja tlaka v posodi. Zavedali smo se omejitev tesnjenja merilnega sistema ter posledično nenatančnosti ob tvorbi ciljne plinske mešanice z izbranimi deleži v posodi. Pri načrtovanju eksperimentov smo v splošnem poskušali zmanjšati vpliv vseh naštetih faktorjev, dejavnike, ki pripomorejo k merski napaki pa dobro analizirati in čim bolj zanesljivo določiti njihov vpliv na natančnost merilne metode.

V nadaljevanju (poglavje 2) najprej opišemo izpeljavo hitrosti zvoka v plinih, s poudarkom na plinskih mešanicih iz dveh komponent ter na dveh različnih modelih njunega mešanja. Nato na kratko opišemo tudi osnovne značilnosti pojava difuzije. V poglavju 3 sledi opis eksperimenta in umeritve merilnega sistema. V poglavju 4 podamo rezultate meritev in jih primerjamo s teoretično napovedanimi. V poglavju 5 zaključimo nalogo s povzetkom bistvenih ugotovitev raziskave in potencialnimi možnostmi uporabe opisanega merilnega sistema ter z predlogi za nadaljevanje raziskovalnega dela.

2 Teorija

V tem poglavju teoretično opišemo oba ključna pojava, ki sta potrebna za razumevanje opravljene raziskave: hitrost zvoka v plinih in pojav difuzije. Hitrost zvoka v plinih obravnavamo zelo podrobno, poudarek je na mešanici različnih plinov. Izpeljemo enačbe za hitrost zvoka v plinih v odvisnosti od deležev posameznih komponent za model popolnoma premešanih plinov in za model dveh popolnoma ločenih plinskih komponent. Ključne izpeljane enačbe iz tega področja uporabimo pri umeritvi eksperimenta in v analizi opravljenih meritev. Pojav difuzije opišemo predvsem kvalitativno, enačbe, ki smo jih uporabili v analizi, pa delno povzamemo iz literature, delno pa jih izpeljemo sami.

2.1 Hitrost zvoka v plinih

Zvok je mehansko valovanje, katerega hitrost (c) je odvisna od lastnosti snovi. V plinih je pri konstantni entropiji (S) odvisna od spremembe tlaka (p) in gostote (ρ), in sicer velja

$$c = \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S}. \quad (1)$$

Hitrost zvoka v plinih povežemo valovanje s termodinamičnimi količinami, ki nastopajo v plinski enačbi

$$pV = \frac{mRT}{M}, \quad (2)$$

kjer je $R = 8314 \text{ J/(kmolK)}$ splošna plinska konstanta, V volumen plina, T njegova temperatura, m masa plina in M molska masa. Pri širjenju zvoka skozi plin so spremembe tlaka majhne in hitre, zato toplota ne uspe preiti iz toplejšega stisnjenega plina v okolico. Posledično sta stiskanje in razširjanje plina adiabatni spremembi, za kateri velja

$$pV^\kappa = \text{konst.}, \quad (3)$$

kjer je κ adiabatni eksponent plina, definiran kot razmerje med specifično toploto pri stalnem tlaku c_p in specifično toploto pri stalnem volumnu c_v ($\kappa = c_p/c_v$). Če enačbo (3) povežemo z definicijo gostote (ρ)

$$\rho = \frac{m}{V}, \quad (4)$$

dobimo

$$p\rho^{-\kappa} = \text{konst.} \quad (5)$$

Enačbo (5) logaritmiramo

$$\ln(p) - \kappa \ln(\rho) = \text{konst.} \quad (6)$$

in nato diferenciramo:

$$\frac{dp}{p} - \kappa \frac{d\rho}{\rho} = 0. \quad (7)$$

Z združitvijo enačb (1), (2) in (7) dobimo hitrosti zvoka v plinih

$$c = \sqrt{\frac{\kappa RT}{M}}. \quad (8)$$

Kadar je plin mešanica, sestavljena iz različnih vrst molekul, ki so med seboj popolnoma premešane, je skupni tlak plina $p = \sum p_i$, kjer je p_i delni tlak posameznega plina. Sedaj lahko iz enačb (1), (2) in (3) izpeljemo hitrost zvoka v plinski mešanici

$$c = \sqrt{\frac{(\sum w_i \kappa_i) RT}{\sum w_i M_i}}, \quad (9)$$

kjer je κ_i adiabatni eksponent in M_i molska masa posamezne komponente plina, w_i pa predstavlja molarni oz. tlačni delež posameznega plina, pri čemer velja $\sum w_i = 1$.

Za vsoto produktov deležev in adiabatnih eksponentov v mešanici plina lahko vpeljemo efektivni adiabatni eksponent (κ_{ef}):

$$\kappa_{ef} = \sum w_i \kappa_i, \quad (10)$$

enako lahko vpeljemo efektivno molsko maso za vsoto produktov deležev in molskih mas (M_{ef}):

$$M_{ef} = \sum w_i M_i, \quad (11)$$

s čimer dobimo tudi za hitrost zvoka v plinski mešanici podobno enačbo, kot jo poznamo za plin, sestavljen samo iz ene vrste molekul (ali atomov):

$$c = \sqrt{\frac{\kappa_{ef}RT}{M_{ef}}} . \quad (12)$$

V seminarju nas bo zanimala hitrost zvoka v dvokomponentni mešanici. Tako nam ostaneta posamezna deleža w_1 in w_2 , za katera velja

$$w_2 = 1 - w_1 . \quad (13)$$

V enačbi (9) se vsota po i zreducira na seštevek dveh komponent. Enačba za hitrost zvoka v mešanici dveh plinov (c_m) v dvokomponentnem plinu se glasi

$$c_m = \sqrt{\frac{(w_1\kappa_1 + w_2\kappa_2)RT}{w_1M_1 + w_2M_2}} . \quad (14)$$

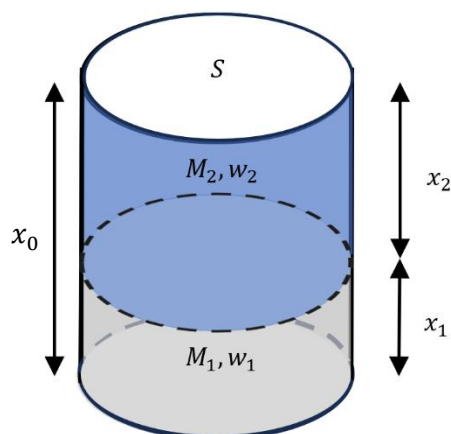
Tako lahko z merjenjem hitrosti zvoka določimo delež posamezne komponente v plinu. Z združitvijo enačb (13) in (14) izpeljemo odvisnost deleža posamezne komponente plina od izmerjene hitrosti:

$$w_1 = \frac{c_m^2 M_2 - RT \kappa_2}{c_m^2 (M_2 - M_1) + RT (\kappa_1 - \kappa_2)} . \quad (15)$$

Stopnja mešanja dveh vrst plina v dani posodi je odvisna od vrste plinov in od temperature plina [7]. Enačba (14) velja v primeru, če sta plina popolnoma premešana. Drugo skrajnost predstavlja model popolnoma ločenih komponent, pri čemer bi bil lažji plin (z manjšo molsko maso) nad težjim in bi bila meja med njima popolnoma ostro določena (slika 1). V nadaljevanju bomo izpeljali še enačbo za povprečno hitrost zvoka za tak model.

Predpostavimo, da imamo zaprto posodo, v kateri dva različna plina v ravnovesnem stanju zavzemata (delne) prostornine V_1 in V_2 . Vsaka od obeh vrst plina tvori v ravnovesnem stanju v svojem delu posode delni tlak p_i , ki je enak celotnemu tlaku plina (p):

$$p_1 = p_2 = p . \quad (16)$$



Slika 1. Zaprta valjasta posoda z osnovno ploskvijo S in dolžino x_0 , v kateri je delež (w_1) težjega plina z molsko maso M_1 v plasti z debelino x_1 (sivo) in delež (w_2) lažjega plina z molsko maso M_2 v plasti z debelino x_2 (modro).

Skozi obe plasti prepotuje zvok v času t_0 . Ta bo odvisen od poti skozi posamezno plast x_1 in x_2 , in od hitrosti zvoka v posameznem plinu c_1 in c_2 :

$$t_0 = \frac{x_1}{c_1} + \frac{x_2}{c_2}. \quad (17)$$

Hkrati lahko čas preleta zvoka čez celotno razdaljo x_0 s povprečno hitrostjo (\bar{c}) zapišemo kot

$$t_0 = \frac{x_0}{\bar{c}}. \quad (18)$$

Z združitvijo enačb (17) in (18) dobimo

$$\frac{x}{\bar{c}} = \frac{x_1}{c_1} + \frac{x_2}{c_2}. \quad (19)$$

Po plinski enačbi (2) se prvotno vbrizgani plin z delnim tlakom p_1 v prazni posodi razporedi po celotnem volumnu V , nato dodamo drugi plin z delnim tlakom p_2 . Preden se med njima vzpostavi ravnovesje, velja

$$\frac{p_i}{p} = w_i. \quad (20)$$

Čez čas se izoblikujeta dve plasti in volumen prvega plina se izotermno zmanjša na volumen V_1 . Posledično se poveča njegov delni tlak, enako se zgodi z drugim plinom. Delna tlaka posameznih plinov se morata v ravnovesnem stanju izravnati na skupni tlak p (16). Za izotermno spremembo velja

$$p_1 V = p V_1, \quad (21)$$

iz česar zapišemo razmerje

$$\frac{p_1}{p} = \frac{V_1}{V}. \quad (22)$$

Vidimo torej, da se v obravnavanem modelu začetni tlačni deleži prenesejo na prostorninske deleže. Iz enačb (20) in (22) ter iz prostornine valja z osnovno ploskvijo S ($V_i = Sx_i$) zapišemo

$$w_1 = \frac{Sx_1}{Sx} \quad (23)$$

in

$$x_i = w_i x . \quad (24)$$

Enako velja tudi za drugo plast plina. Z vstavitvijo enačbe (24) v enačbo (19) dobimo

$$\frac{x}{\bar{c}} = \frac{w_1 x}{c_1} + \frac{w_2 x}{c_2} , \quad (25)$$

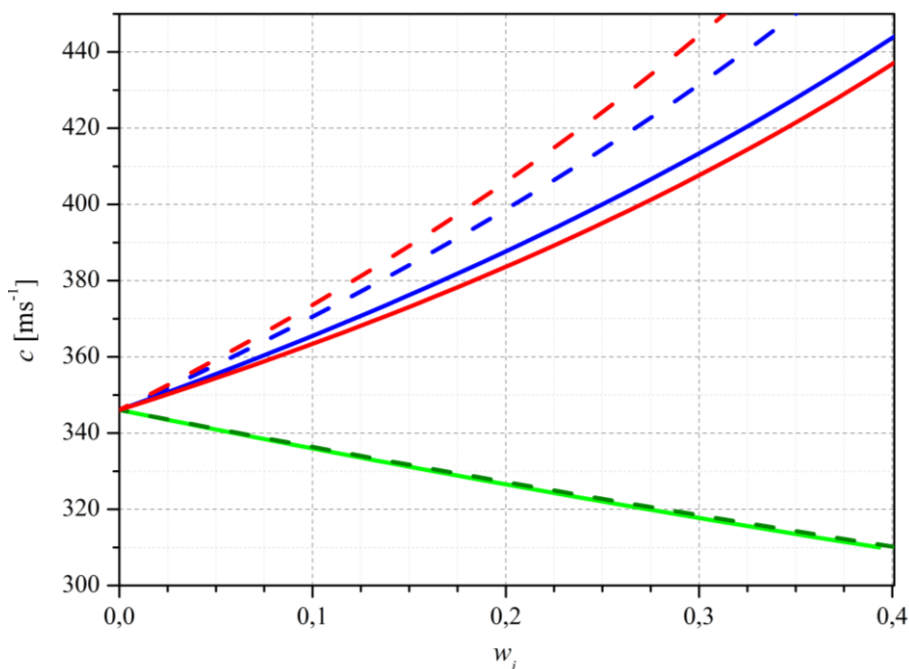
iz česar sledi

$$\bar{c} = \frac{c_1 c_2}{w_1 c_2 + w_2 c_1} , \quad (26)$$

kjer za obe hitrosti c_1 in c_2 velja enačba (8). Tako kot v modelu popolnoma premešanih plinskih komponent lahko tudi zdaj iz enačb (13) in (26) izrazimo delež posameznega plina v odvisnosti od izmerjene zvočne hitrosti (\bar{c})

$$w_1 = \frac{c_1(\bar{c} - c_2)}{\bar{c}(c_1 - c_2)} . \quad (27)$$

Izračunani hitrosti zvoka iz enačb (14) in (26), ki izhajata iz različnih modelov mešanja obeh plinskih komponent, v splošnem nista enaki. Razlika je odvisna od vrste plinov in njihovih deležev. Na sliki 2 so prikazane hitrosti za plinske mešanice zrak + H₂, zrak + He in zrak + CO₂ pri temperaturi $T = 25^\circ\text{C}$. Opazimo, da se krivulji pri ogljikovem dioksidu praktično prekrivata. Večja odstopanja vidimo pri vodiku in heliju, katerih molske mase se bolj razlikujejo od molske mase zraka. Večji, kot je delež (w_1), posameznega plina, ki je primešan zraku, večja so odstopanja med obema modeloma.



Slika 2. Teoretična odvisnost hitrosti zvoka (c) od deleža (w_1) dovedenega plina k suhemu zraku pri $25^\circ C$ za H_2 (rdeče), He (modro) in CO_2 (zeleno). Polna črta predstavlja model enakomerno pomešanih plinov po enačbi (14), črtkana pa model popolnoma ločenih plinov po enačbi (26).

2.2 Difuzija

Difuzija je spontano razširjanje snovi (lahko tudi toplote ali gibalne količine) zaradi prostorske nehomogenosti snovi. V plinih je relativno hitra, počasnejša v tekočinah in zelo počasna v trdnih snoveh. Pojav lahko opazimo, če kapnemo kapljico barvila v posodo z mirujočo čisto vodo, ali pri dimu, ki se dviga iz dimnika in porazgublja v zraku. V obeh primerih je difuzija rezultat neurejenega gibanja gradnikov ali delov tekočine, ne pa kemijskih reakcij ali delovanja zunanjih sil.

Pri difuziji v plinih opazimo v povprečju premikanje molekul plina iz področja višje koncentracije v področje z nižjo [1]. Pri tem različne vrste plina prehajajo iz enega področja v drugo različno hitro: v splošnem velja, da je difuzija bolj intenzivna pri plinih z manjšo molsko maso. Če se koncentracija posamezne vrste plina (w_p) spreminja samo v eni smeri in pada, je hitrost spreminjanja deleža (difuzijski tok) premo sorazmerna z drugim odvodom deleža (koncentracije) po kraju x . Velja Fickov zakon [1]:

$$\frac{\partial w_p}{\partial t} = D \frac{\partial^2 w_p}{\partial x^2}, \quad (28)$$

kjer je D difuzijski koeficient.

Zanima nas časovna odvisnost difundiranja plinske komponente iz zaprte valjaste posode z debelino stene d v okolico. V tem primeru je gradient koncentracije znotraj posode

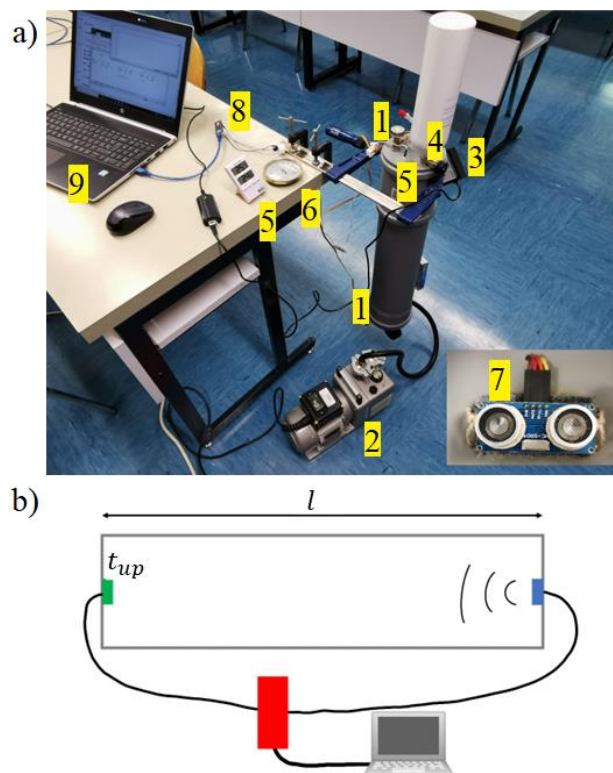
zanemarljiv, prav tako pa je zaradi neskončne prostornine koncentracija opazovane plinske komponente v okolici praktično zanemarljiva. V najbolj preprostem primeru imamo parabolichen profil koncentracije plina skozi presek stene. V tem primeru lahko drugi krajevni odvod na desni strani enačbe (28) nadomestimo s členom $2w_p/d^2$. Če imamo v posodi dve vrsti plina in se njuna koeficienta difuzije močno razlikujeta, lahko pričakujemo eksponentno padajoči tok prodornejše komponente v okolico oziroma eksponentno padanje deleža tega plina s časom v posodi:

$$w_p(t) = w_{p0}e^{-\lambda t}, \quad (29)$$

pri čemer je w_{p0} delež plina ob času $t = 0$ in λ difuzijska (razpadna) konstanta. Iz enačb (28) in (29) vidimo, da velja zveza $\lambda = 2D/d^2$. Po analogiji z radioaktivnim razpadom lahko uvedemo difuzijski razpolovni čas $t_{1/2} = (\ln 2) / \lambda$.

3 Eksperiment

Za merjenje hitrosti ultrazvoka v plinih (slika 3) smo uporabili zaprto cev iz polivinilklorida (PVC) dolžine $l = (600 \pm 1)$ mm s premerom pokrovov $2r = (125 \pm 1)$ mm in debelino stene $d = (2,0 \pm 0,1)$ mm. Na obeh pokrovih smo vgradili ventila, ki sta služila za dovajanje in črpanje plina ter za merjenje tlaka v posodi. Tesnjenje med pokrovoma in telesom cevi ter ventiloma in pokrovom smo zagotovili z obročastimi tesnili in silikonom. Mešanico plinov smo ustvarili tako, da smo z vakuumsko črpalko najprej izčrpali del zraka iz posode, nato pa smo v posodo uvedli dodani plin, pri čemer je bil končni skupni tlak plinske mešanice enak zunanjemu zračnemu tlaku. Tlak smo merili in uravnavali z Vernier-jevimi merilnikom tlaka [8]. Med meritvami smo nadzorovali temperaturo in vlažnost uporabljenega zraka. Za merjenje temperature smo uporabili digitalni termometer proizvajalca Emos, z natančnostjo $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Z njim smo merili temperaturo okoliškega zraka, hkrati smo s tipalom napeljanim skozi pokrov v cev merili tudi temperaturo plinske mešanice. Vlažnost okoliškega zraka smo merili z analognim merilnikom vlage proizvajalca TFA Dostmann, katerega natančnost meritve vlage pri določeni temperaturi zraka znaša $\pm 1\%$. Deluje na osnovi tuljave iz kovine in papirja, ki je impregnirana s soljo. Zaradi razlike toplotne prevodnosti se tuljava skrči oz. raztegne in premakne kazalec na merilni skali. Meritev hitrosti ultrazvoka (v nadaljevanju UZ) smo izvedli z merilnim kompletom proizvajalca Arduino [9], ki je zajemal dva para ultrazvočnih senzorjev (oddajnik in sprejemnik), krmilnik (mikroprocesor) ter program za krmiljenje meritev in zajemanje izmerjenih časov. Kodo za krmiljenje smo napisali v programskem jeziku C/C++. Program smo povzeli s spletne strani proizvajalca in ga prilagodili lastnim potrebam. Postavitev eksperimenta skupaj s sestavnimi deli je prikazana na sliki 3. Merili smo čas preleta UZ (t_{up}) med oddanim signalom na enem koncu cevi in prejetim signalom na drugem koncu. Uporabili smo UZ s frekvenco 40 kHz, notranja ura krmilnika je imela frekvenco 1 MHz, kar je omogočilo odčitke časa velikostnega reda mikrosekunde.



Slika 3. a) Postavitev eksperimenta: PVC cev s pokrovoma, na katerih sta ventil (1) za priklop vakuumske črpalke (2) in Vernier-jevega merilnika tlaka (3) ter ventil za uvajanje plina (4). Prikazana sta še digitalni termometer in njegovo tipalo (5) ter analogni merilnik vlage (6). Na notranji strani pokrovov sta oddajnik in sprejemnik UZ (7), ki sta žično povezana na Arduino krmilnik (mikroprocesor) (8). Ta preko USB priključka pošilja podatke na računalnik (9). b) Shema meritve: znotraj cevi z dolžino l je UZ oddajnik (modro), ki odda UZ pulz. Zazna ga sprejemnik (zeleno) in izmeri čas (t_{up}) preleta UZ vala. Oba senzorja sta povezana na Arduino mikroprocesor (rdeče), ki podatke pošilja na računalnik.

3.1 Umeritev merilnega sistema

Da smo lahko merili delež dodanega plina v cevi, je bilo potrebno eksperiment najprej umeriti - t.j. določiti efektivno dolžino poti (l_{ef}), ki jo prepotuje UZ na poti od oddajnika do sprejemnika. Umeritev smo izvajali pri temperaturi $T = (25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$, zunanjem tlaku $p_0 = (98,5 \pm 0,1)$ kPa in relativni vlažnosti $r_v = (52 \pm 1) \%$.

Vodno paro obravnavamo kot plinsko komponento z delnim tlakom (p_{vp}), primešano k suhemu zraku [10]. Po enačbi (14) izračunamo hitrost zvoka v tej mešanici. Molski masi suhega zraka in vodne pare sta $M_{zrak} = 28,96 \text{ kmol}^{-1}$ in $M_{vp} = 18,01 \text{ kmol}^{-1}$ [11], adiabatna eksponenta pa znašata $\kappa_{zrak} = 1,40$ in $\kappa_{vp} = 1,33$ [11]. Delež vodne pare v zraku (w_{vp}) določimo iz relativne vlažnosti in temperature zraka. Nasičeni tlak vodne pare (p_{nvp}) je odvisen od zunanje temperature in ga najdemo v tabelah [11]. Iz njega izračunamo tlak vodne pare v zraku (p_{vp})

$$p_{vp} = r_v p_{nvp} \quad (30)$$

in delež vodne pare v zraku

$$w_{vp} = \frac{p_{vp}}{p_0}, \quad (31)$$

pri čemer je p_0 zunanji (skupni) zračni tlak. Nasičen parni tlak vodne pare pri temperaturi 25°C je enak $p_{nvp} = 3,169$ kPa. Ob 52 % relativni vlažnosti zraka znaša tlak vodne pare $p_{vp} = 1,65$ kPa, kar pomeni, da je pri izmerjenem zračnem tlaku $p_0 = 98,5$ kPa delež vodne pare $w_{vp} = 0,017$.

Ob teh termodinamičnih pogojih smo iz enačbe (14) izračunali $c_m = 347$ m/s ($1 \pm 0,2$ %). Izmerjeni čas preleta UZ sunka je znašal $t_{up} = 1607$ μs , absolutno napako Δt_{up} smo ocenili na 3 μs kar znaša 0,2 % relativne napake (slika 4). Razdaljo med senzorjema smo izračunali po enačbi

$$l_{ef} = c_m t_{up} \quad (32)$$

in dobili efektivno dolžino (l_{ef})

$$l_{ef} = 55,8 \text{ cm } (1 \pm 0,4 \text{ \%}) . \quad (33)$$

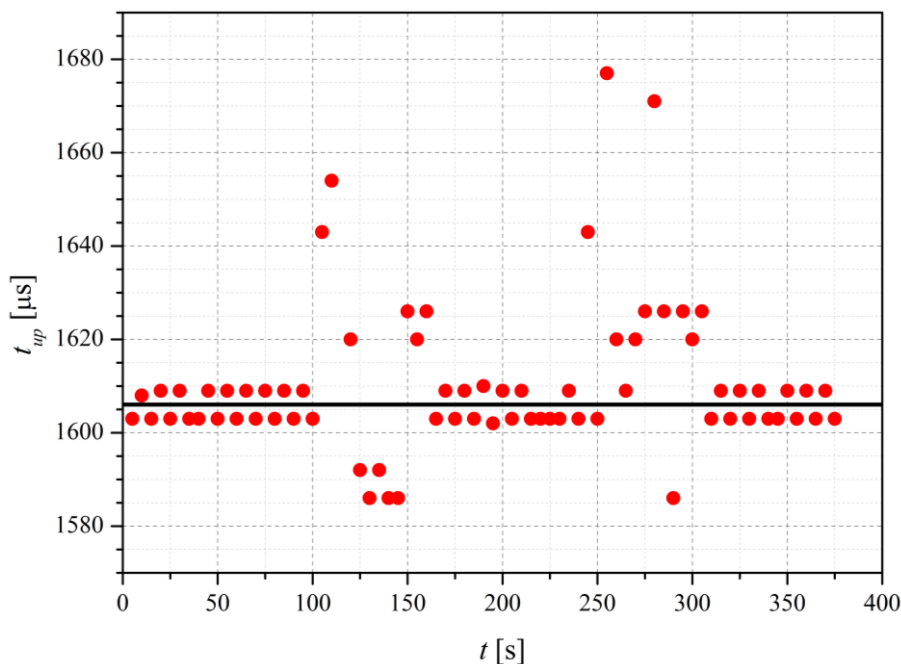
To dolžino smo uporabljali za izračune pri vseh nadaljnjih meritvah.

V naslednjem koraku pojasnimo vpliv nenatančnost izmerjene temperature in vlažnosti na izračunano hitrost zvoka (c_{zvok}). Vlažnost smo izmerili na ± 1 % natančno. Ta napaka se prenese na izračunani tlak vodne pare, ki pa je zelo majhen, zato smo lahko to napako zanemarili. Temperaturo zraka smo sicer uspeli meriti na $\pm 0,1^\circ\text{C}$ natančno, ker pa nismo merili temperature zraka po celotni notranjosti cevi, smo v grobem ocenili napako izmerjene temperature na $\pm 1^\circ\text{C}$. Na Kelvinovi skali to pomeni pri izračunu hitrosti zvoka okrog 0,2 % relativne napake.

Pri eksperimentih smo uporabljali mešanico vlažnega zraka in dovedenega plina. Vlažen zrak smo obravnavali kot enoten plin z efektivnim adiabatnim koeficientom (enačba (10)) in efektivno molekulska masa (enačba (11)). Pri pogojih umerjanja dolžine cevi smo ob deležu vodne pare $w_{vp} = 0,017$ dobili vrednosti $\kappa_{ef} = \kappa_{vz} = 1,40$, $M_{ef} = M_{vz} = 28,77$ kmol^{-1} . Vidimo, da se zaradi prevladujočega suhega zraka efektivni adiabatni koeficient ne razlikuje od vrednosti za suhi zrak, efektivna molska masa pa je manjša od molske mase suhega zraka za približno 0,7 % [11].

Med meritvami je zrak v predavalnici imel temperaturo 25°C , maksimalno nihanje temperature smo ocenili na 1°C , kar se sklada z že privzeto napako. Relativna vlažnost zraka je nihala med 40 % in 70 %, kljub temu je bilo nihanje deleža vodne pare v zraku zanemarljivo. Iz tega smo že lahko predvidevali, da bodo izmerjeni časa preleta v vlažnem zraku tudi pri ponovnih meritvah podobni in da ne bo potrebno pri vsaki meritvi ponovno kalibrirati merskega sistema.

Na začetku vsakega merjenja smo izmenjali zrak v cevi z okoliškim zrakom ter ponovno izmerili čas potovanja UZ pulza v zraku. Opazili smo, da se izmerjeni časi znotraj merske napake niso razlikovali (slika 4). Meritve smo izvajali vsakih 5 s. Izkazalo se je, da dodatno povečevanje časovnega intervala ni pripomoglo k večji stabilnosti izmerjenih vrednosti. Predpostavljamo, da se v tem času prejšnji UZ val in detektor popolnoma iznihata in ustavita. Vse nadaljnje meritve smo zato izvajali na enakem intervalu.



Slika 4. Izmerjen čas preleta ultrazvočnega pulza (t_{up}) v vlažnem zraku v odvisnosti od časa t . Odmik od nihajočega vzorca s povprečno vrednostjo $1607 \mu\text{s}$ (črna črta) se zgodi ob črpanju zraka iz cevi in ponovnem toku zraka v cev. V obeh primerih se je z zaustavljenim tokom zraka meritev spet stabilizirala. Zelo podoben merilni vzorec in enak povprečni čas smo dobili pri vseh meritvah v zraku, ne glede na temperaturo in vlažnost zraka.

Ker smo meritve opravljali v različnih dneh, smo s tem potrdili, da nihanje temperature in vlažnosti zraka nista vplivala na izmerjene hitrosti UZ v (vlažnem) zraku, kar se sklada z zgornjimi ocenami. Tako smo lahko pri vseh meritvah izračunano efektivno molekularno masa vlažnega zraka obravnavali kot konstanto (brez napak). Ponovljivost izmerjenih časov v zraku smo izkoristili tudi zato, da smo lahko pri zamenjavi plinov najprej popolnoma odstranili ostanke dodatne plinske komponente in šele nato ustvarjali novo mešanico z izmenjevanjem izbranega plina z zrakom v cevi.

4 Meritve in rezultati

Uporabljena PVC cev za merjenje hitrosti UZ v plinski mešanici zaradi mečkanja stene ni prenesla velikih podtlakov, in tudi nadtlakov zaradi napihovanja cevi in premikanja njenih pokrovov s senzorji. Hkrati pa ni popolnoma tesnila. Tako smo se omejili na meritve plinskih mešanic z do 30 % deležem dodanega plina in skupnim tlakom, ki je bil enak zunanjemu

zračnemu tlaku ($p_{zunanji}$). S tem smo hkrati tudi omejili porabo plinov, ki smo jih imeli le v omejeni količini. Izbrani delež dodanega plina smo dosegli tako, da smo s šolskim merilnikom tlaka Vernier [8] spremljali tlak plina v cevi, izsesali zrak do ustreznega podtlaka ter ga nadomestili z izbranim plinom. V izogib toku dodatnega zunanjega zraka v posodo in toku dodanega plina iz posode navzven smo opravili izmenjavo plinov, kolikor je bilo mogoče hitro. Kljub temu ocenjujemo, da je bil izbrani delež dodanega plina (w_{teo}) v posodi dosežen na 10 % natančno. Iz delnega tlaka dovedenega plina (p_{plina}) določimo njegov delež v plinski mešanici kot

$$w_{teo} = \frac{p_{plina}}{p_{zunanji}} . \quad (34)$$

4.1 Merjenje deležev H_2 , He in CO_2

Najprej nas je zanimalo, v kolikšni meri se teoretični delež dodanega plina ujema z deležem (w_{izm}), ki ga izmerimo iz hitrosti UZ v plinski mešanici.

Vsako meritev časa preleta UZ pulza smo opravili pri navpični in vodoravni legi cevi. V nekaj minutah, kolikor so trajale meritve časa, znotraj merskih napak nismo zaznali sprememb v izmerjenih časih. Tako smo že lahko predpostavili, da se je dovedeni plin z zrakom pomešal in da v tem času nista nastali dve ločeni plasti plinov. Kljub tej ugotovitvi smo za izračun deleža dodanega plina iz izmerjene hitrosti uporabili oba modela mešanja plinov, ki smo ju opisali v poglavju 2.1, to je model pomešanih plinov (enačba (14)) ter model popolnoma ločenih plinov (enačba (26)).

Pri izračunu hitrosti preleta UZ pulza (c_{up}) smo uporabili umerjeno efektivno dolžino cevi in izmerjeni čas preleta UZ pulza:

$$c_{up} = \frac{l_{ef}}{t_{up}} . \quad (35)$$

Ker je efektivna dolžina cevi določena na 0,4 % natančno, čas preleta v vlažnem zraku pa ob privzeti absolutni napaki odčitka časa $3 \mu s$ ($1 \pm 0,002$), imajo izmerjene hitrosti UZ pulza relativno napako vsaj 0,6 %. V primeru krajših časov preleta se napaka izračunanih hitrosti ustrezno poveča. Ta napaka se potem prenese na izmerjene deleže dodanega plina, odvisna pa je od vrste dodanega plina in njegovega deleža (enačbi (15) in (27)).

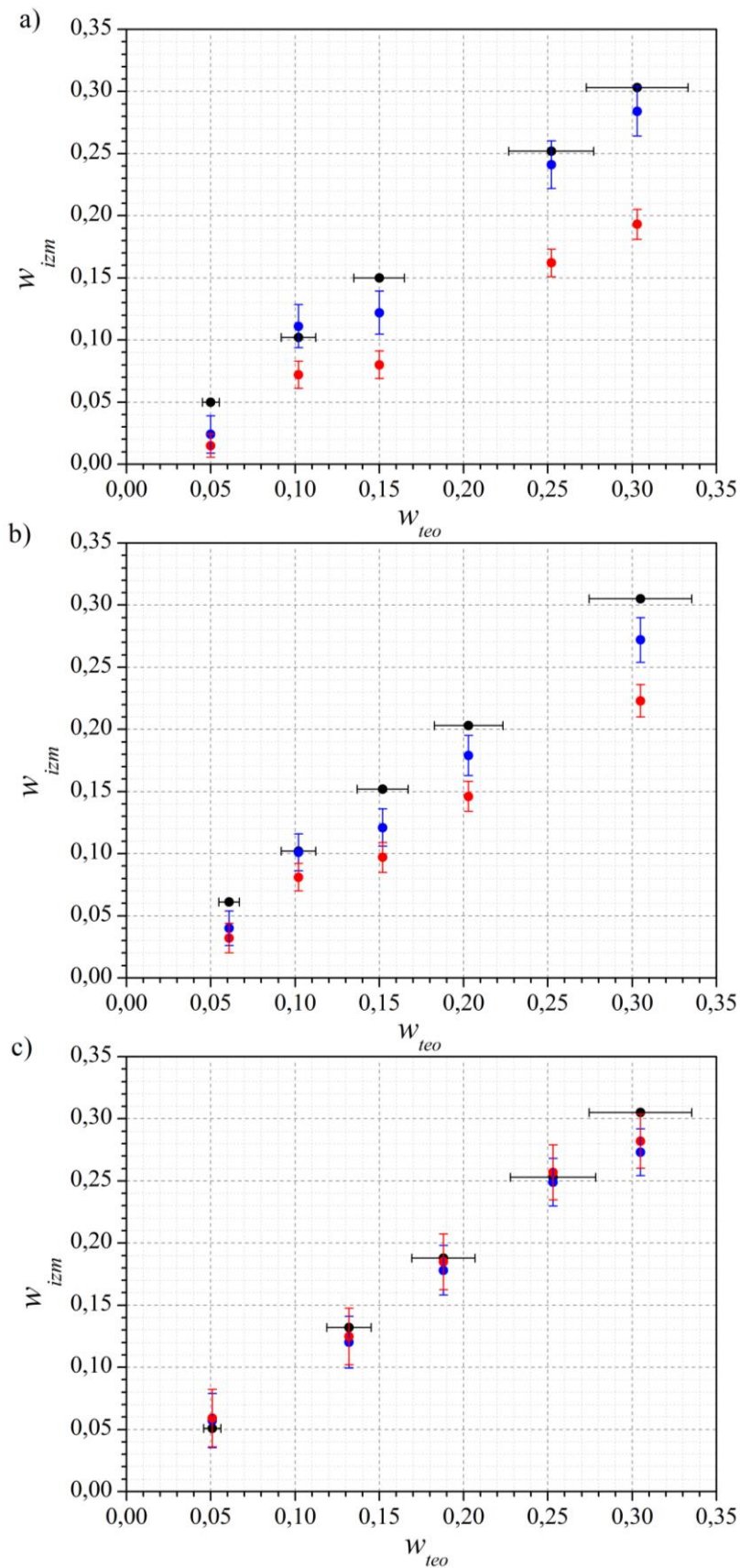
V preglednici 1 so prikazane relativne molske mase (M_i) [11] in razmerja specifičnih toplot različnih plinov oz. adiabatni eksponent (κ_i), ki smo jih uporabili za izračun deleža plina v mešanici z zrakom iz izmerjenih hitrosti UZ pulza.

Preglednica 1. Relativne molske mase (M_i) in adiabatni eksponent (κ_i) za vlažen zrak, H_2 , He in CO_2 [11].

	vlažen zrak	H ₂	He	CO ₂
M_i [kmol ⁻¹]	28,77	2,02	4,00	44,01
κ_i	1,40	1,40	1,67	1,28

Rezultati meritev za uporabljene pline so prikazani na sliki 5. Opazimo, da se pri vseh treh dodanih plinih v celotnem razponu uporabljenih koncentracij izmerjene vrednosti v okviru napak ujemajo s teoretičnimi. Meritve s H₂ in He potrjujejo domnevo, da sta se obe komponenti plina v posodi enakomerno porazdelili po celotni notranjosti posode. Izmerjeni deleži, ki jih dobimo iz tega modela (modre točke na sliki 5), so namreč zaznavno bližje teoretičnim deležem kot izmerjene vrednosti, ki slonijo na modelu popolnoma ločenih plinskih komponent (rdeče točke na sliki 5). Kot izhaja že iz slike 2, pa pri meritvah z dodanim CO₂ ni bistvene razlike med obema modeloma. V splošnem se v tem primeru vse izmerjene vrednosti zelo dobro ujemajo s teoretičnimi. Predpostavimo lahko, da je bila priprava mešanice zraka in CO₂ v merilni posodi bolj natančna od predvidene 10 % relativne napake.

Relativna razhajanja med izmerjenimi in teoretičnimi vrednostmi so v splošnem večja pri manjših deležih plinov. Tu lahko opazimo tudi povečano oceno napake meritve pri CO₂, saj je molske masa CO₂ precej bližje vrednosti molske mase zraka, kot pa je to pri H₂ in He. Zmanjšan kontrast v molskih masah tako pripomore k manj zanesljivim rezultatom. Na osnovi tega lahko za uporabljene pline približno ocenimo spodnje meje zanesljivega določevanja deleža z uporabljeno mersko metodo. Te znašajo 3 % za H₂ in He ter 5 % za CO₂.



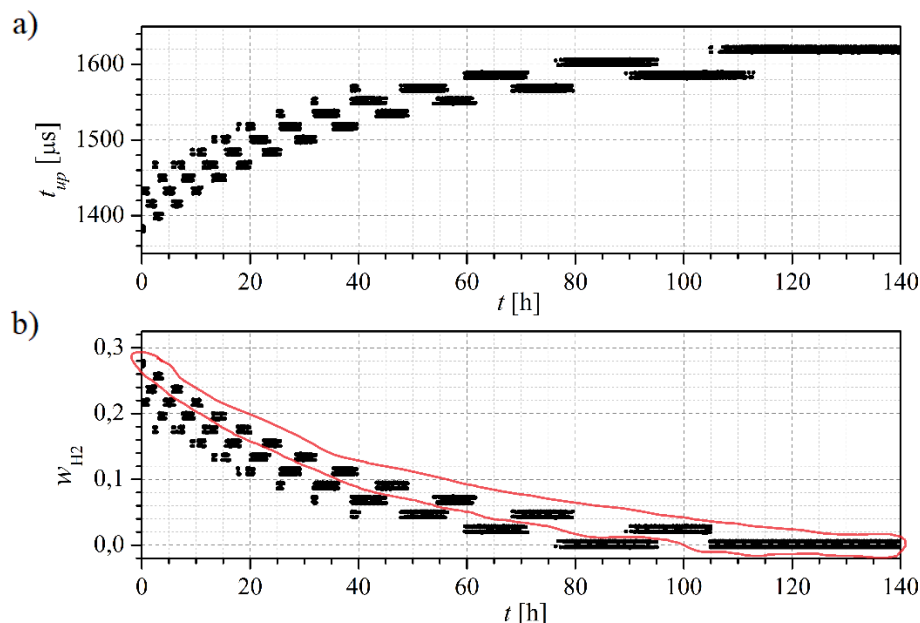
Slika 5. Izmerjen delež (w_{izm}) dovedenega plina v odvisnosti od teoretičnega napovedanega deleža (w_{teo}) (enačba(34)) dovedenega plina za a) H_2 , b) He in c) CO_2 . Črne točke: teoretično napovedan delež ob upoštevanju 10% napake. Modre točke: izmerjen delež, če se plina pomešata. Rdeča točke: izmerjen delež, če sta plina horizontalno ločena.

4.2 Merjenje spreminjanja deležev H_2 , He in CO_2

Z daljšimi neprekinjenimi časovnimi meritvami hitrosti UZ smo raziskovali spreminjanje deleža posameznega dodanega plina (H_2 , He, CO_2) v posodi. Začetni delež dodanega plina je bil izbran na približno 30 %. Merilna posoda je bila med meritvijo ves čas zaprta, začetni skupni tlak v njej je bil enak zunanjemu zračnemu tlaku ob začetku meritev. Pri vsakem od uporabljenih plinov so meritve potekale vsaj 140 ur (okrog 6 dni), vsakih 30 sekund sta bila izmerjena čas preleta UZ sunka in tlak v posodi, kar je dalo okrog 17 000 izmerjenih vrednosti.

Na sliki 6a) so prikazani izmerjeni časi preleta UZ sunka od oddajnika do sprejemnika skozi mešanico zraka in vodika v odvisnosti od časa, od trenutka ko smo plin uvedli v posodo. Zaradi velikega števila meritev se izmerjene vrednosti prekrivajo, kljub temu lahko razločimo posamezne trende. V splošnem se čas preleta povečuje z večanjem časa od trenutka, ko smo uvedli plin, kar se sklada s pričakovanim padanjem deleža vodika v posodi. Daljše časovno merjenje razkriva dodatno nestabilnost, saj poleg preskakovanja izmerjenega časa med dvema vrednostima na način, kot smo opazili pri kratkih meritvah, opazimo zdaj še 3 ponavljajoče se trende, ki se med seboj razlikujejo, a potekajo neodvisno drug od drugega in kažejo podobno naraščajoče vzorce. Predpostavljamo, da je za dodatne napake v obliki dveh časovnih aditivnih konstant (premikov) krivo elektronsko vezje ali majhne vibracije oddajnika in sprejemnika.

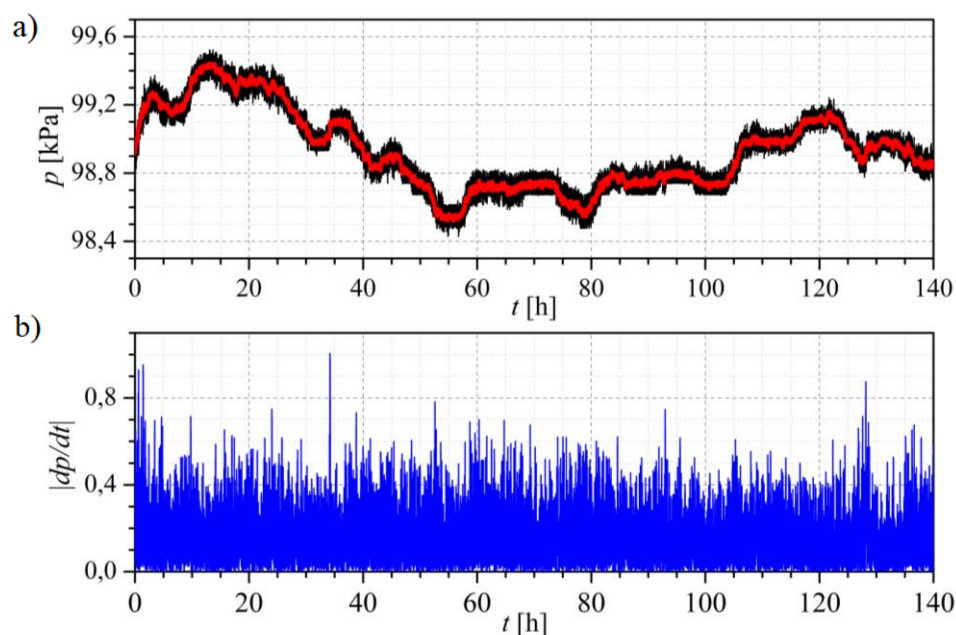
Na sliki 6b) so prikazani izmerjeni deleži vodika v plinski mešanici izračunani po enačbi (15). V enačbi (15) smo uporabili hitrosti, katere smo izračunali iz časov preleta UZ signala. Zaradi napake v merjenju časa so tudi izmerjeni deleži obremenjeni z napako. Opazimo podobno eksponentno upadanje na vseh treh opisanih trendih. Odločili smo se, da obdržimo samo meritve, ki izhajajo iz vnaprej teoretično določenega začetnega deleža vodika (približno 27 %). Te meritve so na sliki 6b) obkrožene.



Slika 6. a) Izmerjene vrednosti časa preleta UZ sunka (t_{up}) v odvisnosti od časa (t) za plinsko mešanico H_2 in zraka. b) Izmerjeni deleži vodika (w_{H_2}) v plinski mešanici v odvisnosti od časa t . Analizo smo napravili na obkroženih meritvah.

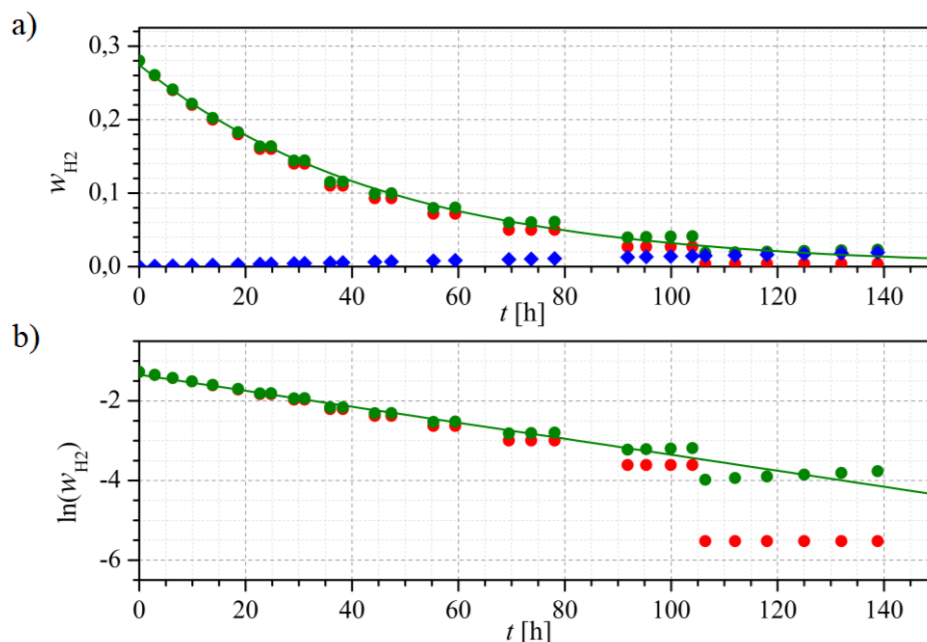
Na sliki 7a) je prikazano spreminjanje tlaka v posodi med meritvijo. Zaradi velike gostote meritev se posamezne vrednosti prekrivajo, lepo sta vidna šum sensorja ter splošni trend spreminjanja tlaka v posodi. Ker merilna posoda ni popolnoma zatesnjena, tlak v posodi praktično sledi zunanjemu tlaku, ta pa se pričakovano spreminja relativno počasi. Predvidevamo, da med izenačevanjem tlaka v posodi z zunanjim tlakom teče tok vodika iz posode, ko tlak v okolici pade, in tok okoliškega zraka v posodo, ko tlak v okolici naraste. Oba procesa zmanjšujeta delež vodika v posodi. Ker nas zanima difuzijski proces, smo poskušali oceniti vpliv opisanega procesa in narediti ustrezno korekcijo izmerjenih deležev vodika.

Zaradi konsistentnosti smo uporabili za meritev tlaka enako gostoto meritev kot pri meritvi časa, ob počasnem spreminjanju tlaka pa nam preveliko število podatkov ob precejšnjem šumu predstavlja predvsem oviro pri analizi. V prvem koraku graf izmerjenega tlaka nekoliko zgladimo tako, da zvezno združujemo večje število zaporednih meritev, na časovni skali pa njihovi povprečni vrednosti pripišemo sredino intervala. Na sliki 8a) je poleg izmerjenih vrednosti tlaka dodana še na tak način zglajena krivulja, ki jo lahko uporabimo za opisano korekcijo. Ker je dodatno upadanje deleža vodika zaradi tlačnega toka v posodi povezano z absolutnimi vrednostmi sprememb tlaka v posodi, tvorimo iz zglajene tlačne funkcije absolutno vrednost njenega odvoda. Ta funkcija je prikazana na sliki 7b). Ker je vpliv nihanja zunanjega zračnega tlaka na delež vodika seštevalen, absolutno vrednost funkcije numerično integriramo v Programu Logger Pro3. Pri tem je spodnja meja integrala fiksirana ob začetku merjenja, zgornjo mejo integrala pa premikamo z enakomernimi koraki po časovni osi do konca meritev. Dobimo novo časovno funkcijo, ki je sorazmerna dodatnemu padanju deleža vodika v posodi zaradi tlačnega toka in ki jo lahko uporabimo za korekcijo izmerjenih deležev vodika. Ta funkcija je v približku linearna, kar je posledica precej počasnega spreminjanja zunanjega zračnega tlaka med meritvijo. To pomeni, da imamo še dodatno enakomernim upadanjem deleža vodika v posodi, ki ni posledica difuzije.



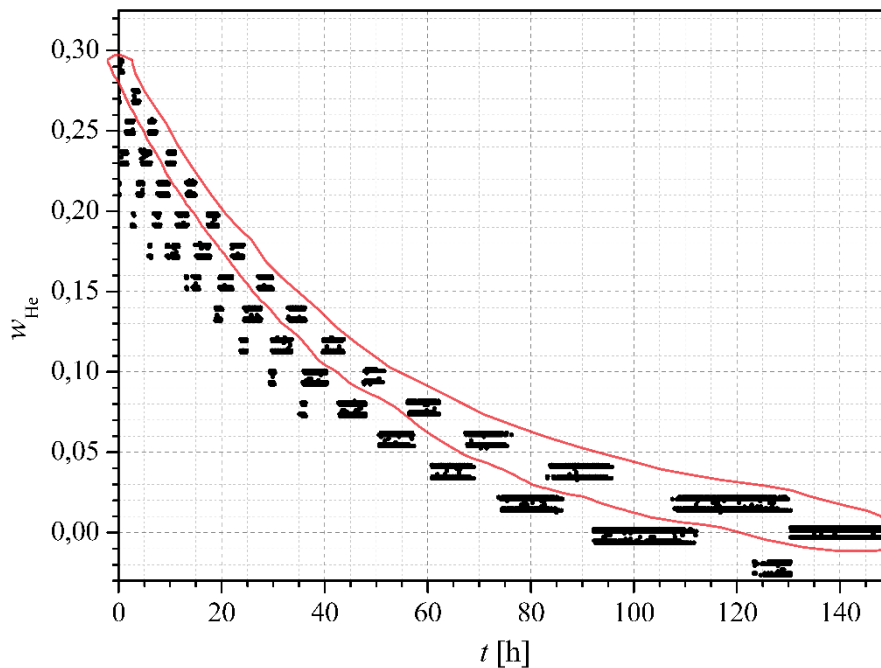
Slika 7. a) Izmerjen tlak (p) v posodi v odvisnosti od časa t (črno). Za potrebo analize zglajen graf (rdeče). b) Absolutna vrednost sprememb tlaka ($|dp/dt|$) v odvisnosti od časa t .

Pričakujemo, da se bo zaradi difuzije delež vodika v posodi s časom eksponentno zmanjševal po enačbi (29). Na tej osnovi naredimo korekcijo zaradi tlačnega toka plina (slika 8a)). Iščemo takšen naklon korekcijske premice, pri katerem se bodo popravljene vrednosti deležev vodika v odvisnosti od časa iz slike 6b) najboljše prilegale eksponentni funkciji (glej enačbo (29)). Pri tem lahko uporabljamo prilagoditvene funkcije (»Curve fit«), vgrajene v program Logger Pro3. Še bolj nazoren je prikaz opisane metode, če namesto izmerjenih deležev prikažemo na grafu njihove logaritme (slika 8b)). Pri eksponentnem upadanju deležev in približevanju k ničelni vrednosti pričakujemo zdaj padajočo linearno funkcijo časa, njen smerni koeficient pa je enak difuzijski konstanti λ . Na sliki 8b) je prikazan potek popravljenih deležev s prilagojenim linearnim trendom. Če upoštevamo popravke zaradi tlačnega toka, dobimo vrednost difuzijske konstante $\lambda_{\text{H}_2} = (0,022 \pm 0,002) \text{ h}^{-1}$, brez popravka pa odvisnost na daljšem intervalu kot 40 ur ni eksponentna (slika 8a). Zanesljivost obeh rezultatov smo ocenili iz napake prilagoditvene funkcije. Ocenimo lahko, da po 140 urah meritev vodika praktično več ni v posodi. Iz začetnega deleža $w_{p0} = (27,5 \pm 0,2) \%$ vodika v plinski mešanici z zrakom pripišemo upad za približno 2,5 % tlačnemu toku, preostalih približno 25 % pa difuziji. Opazimo lahko, da je zaradi prisotnih merskih napak korekcija zaradi tlačnega toka oz. vključevanje dodatnega procesa v analizo na meji dometa uporabljene merske metode. Ker pa se je izkazalo, da je bila korekcija približno premo sorazmerna s časom (premica) tudi v primeru drugačnih načinov glajenja izmerjenega zračnega tlaka v odvisnosti od časa (različne polinomske in trigonometrične aproksimacije), smo tudi pri analizi difuzije He uporabili korekcijsko premico, njeno strmino pa smo določili na enak način kot pri vodiku.



Slika 8. a) Izmerjen delež vodika (w_{H_2}) v posodi v odvisnosti od časa t . Modre točke predstavljajo popravke zaradi tlačnega toka skozi steno posode. b) Logaritem izmerjenega deleža vodika ($\ln(w_{\text{H}_2})$) v posodi v odvisnosti od časa t . Za oba grafa velja, da rdeče točke predstavljajo dejanske izmerke, zelene pa popravljene vrednosti. Zelena krivulja predstavlja prilagoditev eksponentne funkcije (enačba (29)) v a) in linearne funkcije v b). Z $\lambda_{\text{H}_2} = (0,022 \pm 0,002) \text{ h}^{-1}$ in $w_{p0} = (27,5 \pm 0,2) \%$.

Na sliki 9 je prikazan izmerjen delež He v posodi v odvisnosti od časa. Tako kot pri H₂ smo meritve, katerih začetni delež se ne sklada z naprej teoretično določenim začetnim deležem (približno 29 %) He, odstranili. Obdržali smo samo vrednosti, ki so na grafu obkrožene.

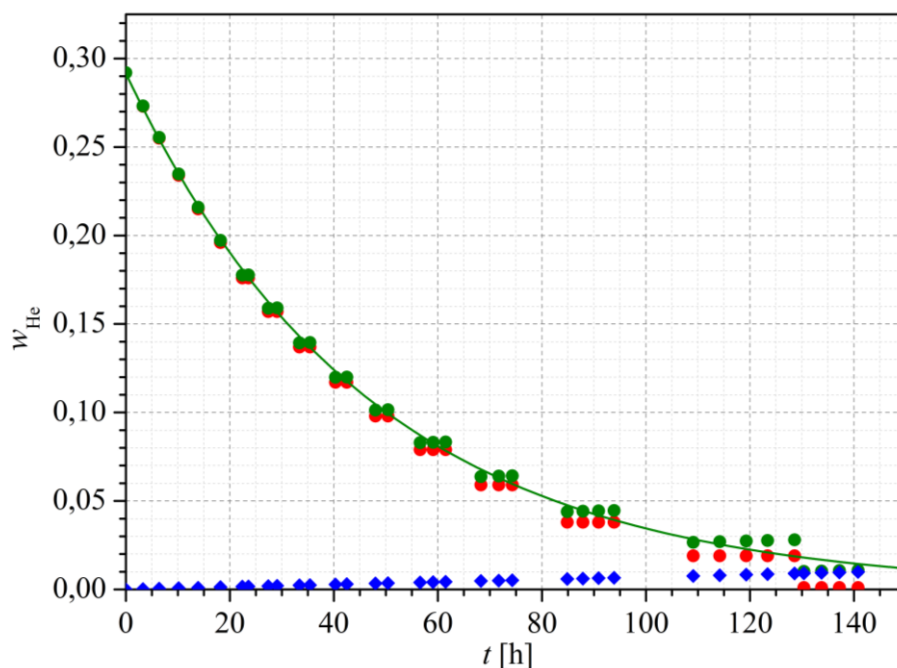


Slika 9. Izmerjeni deleži helija w_{He} v plinski mešanici v odvisnosti od časa t . Analizo smo napravili na obkroženih meritvah.

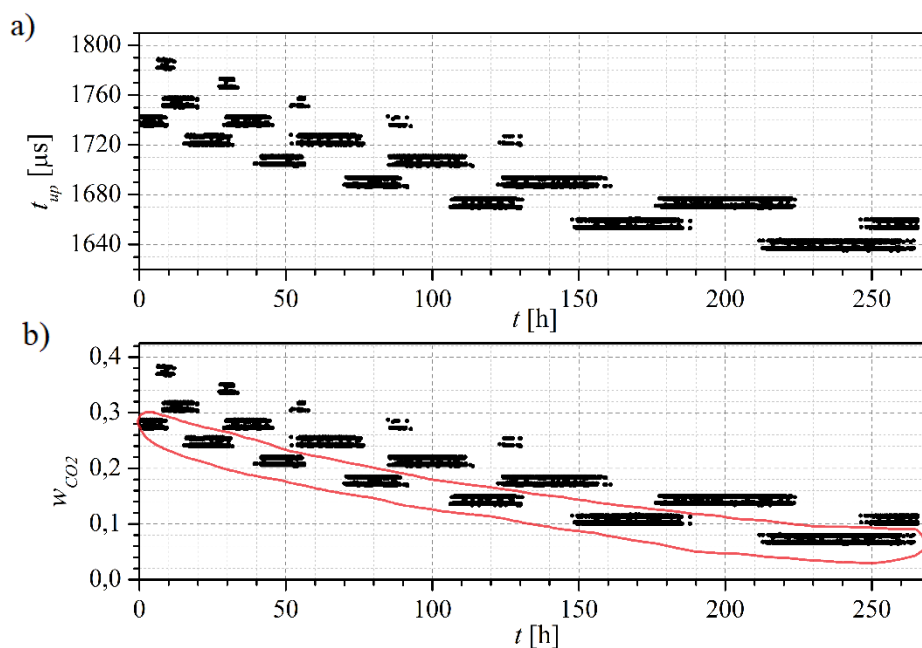
Na sliki 10 so prikazane izbrane meritve deleža He ter njihove korekcije zaradi tlačnega toka. S prilagoditveno dvo-parametrično eksponentno funkcijo po enačbi (29) smo določili difuzijsko konstanto: $\lambda_{\text{He}} = (0,021 \pm 0,002) \text{ h}^{-1}$ in $w_{p0} = (29,0 \pm 0,2) \%$. Brez opisane korekcije pa odvisnost na daljšem intervalu kot 30 ur ni eksponentna. Ocenimo lahko, da po 140 urah meritev helija praktično več ni v posodi. Iz začetnega 29 % deleža helija v plinski mešanici z zrakom pripišemo upad približno 1 % tlačnemu toku, preostalih približno 28 % pa difuziji.

Na sliki 11a) so prikazani izmerjeni časi preleta UZ sunka od oddajnika do sprejemnika skozi mešanico zraka in CO₂ v merilni posodi. V tem primeru se tu s časom skrajšuje, medtem ko se pri H₂ (slika 6a)) in He povečeval. Ker ima CO₂ večjo molsko maso od zraka, je v njem hitrost zvoka manjša kot v zraku, padanje deleža CO₂ v mešanici z zrakom se kaže v povečani hitrosti zvoka in s tem krajšim časom preleta UZ sunka.

Na sliki 11b) so prikazani izmerjeni deleži CO₂ v plinski mešanici, izračunani iz vseh izmerjenih časov preleta UZ signala iz enačbe (15). Tako kot pri H₂ in He smo meritve, katerih začetni delež se ne sklada z naprej določenim teoretičnim začetnim deležem (približno 28 %) CO₂, odstranili. Obdržali smo samo vrednosti, ki so na grafu obkrožene.



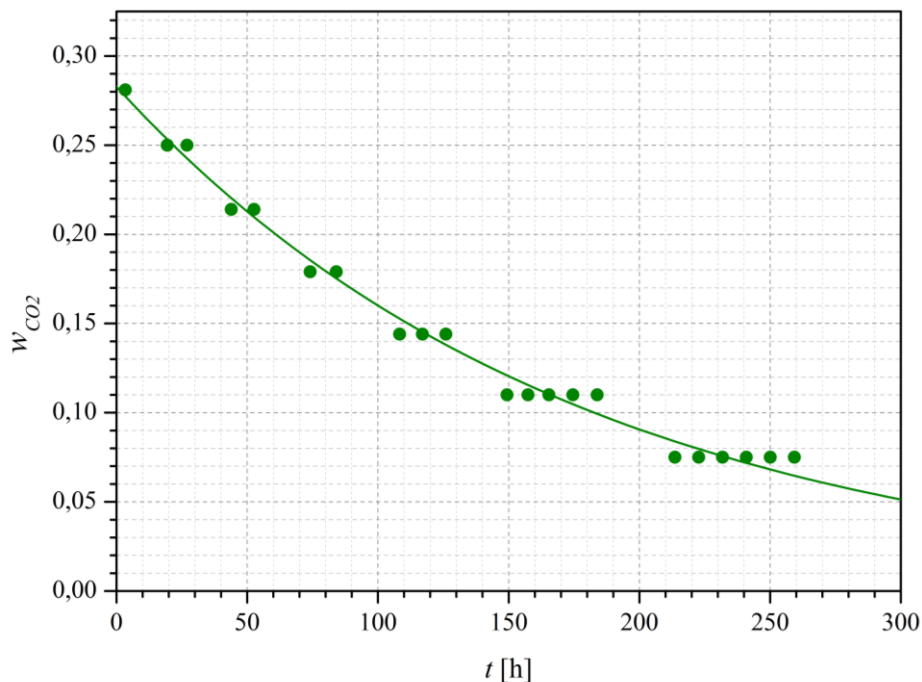
Slika 10. Izmerjeni deleži helija (w_{He}) v posodi v odvisnosti od časa t (rdeče točke) in njegova korekcija na osnovi ocenjenega zmanjševanja deleža zaradi tlačnega toka plina (zelene točke). Na grafu so dodane še modre točke, ki predstavljajo popravke zaradi tlačnega toka skozi stene posode. Popravljenim vrednostim je dodana najboljša eksponentna prilagoditvena funkcija (enačba (29)). Z $\lambda_{\text{He}} = (0,021 \pm 0,002) \text{ h}^{-1}$ in $w_{p0} = (29,0 \pm 0,2) \%$.



Slika 11. a) Izmerjene vrednosti časa preleta UZ sunka (t_{up}) v odvisnosti od časa t za plinsko mešanico CO_2 in zraka. b) Izmerjeni deleži CO_2 (w_{CO_2}) v plinski mešanici v odvisnosti od časa t . Analizo smo napravili na obkroženih meritvah.

Na sliki 12 so prikazane izbrane meritve deleža CO_2 ter prilagoditvena eksponentna funkcija iz enačbe (29), s katero smo določili vrednost difuzijske konstante $\lambda_{\text{CO}_2} = (0,006 \pm 0,001) \text{ h}^{-1}$, začetni delež CO_2 pa $w_{p0} = (28,2 \pm 0,2) \%$. Prištevanje premice k izmerjenim deležem, ki predstavlja korekcijo izmerjenih deležev zaradi tlačnega toka, tokrat ni izboljšalo ujemanja

izmerkov z eksponentnim trendom. V okviru natančnosti meritve tako učinek tlačnega toka ni vplival na določitev vrednosti difuzijske konstante. Za razliko od mešanice zraka z H_2 in He so tokrat pri zmanjšanjem zunanjem tlaku uhajale iz posode vse plinske komponente, delež CO_2 v posodi pa se zaradi tega ni spremenil. Pri povečanem zunanjem tlaku pa je v posodo vstopal okoliški zrak, ki je tudi že vseboval nekaj CO_2 . Meritev je namreč potekala v kabinetu, v katerem smo pripravljali plinsko mešanico. Na osnovi vsega opisanega smo izmerjeni difuzijski konstanti pripisali za CO_2 nekoliko večjo mersko napako kot pri H_2 in He.



Slika 12. Izmerjeni deleži CO_2 (w_{CO_2}) v posodi in njihovi popravki, ki se ujemajo z meritvami (zelene točke), v odvisnosti od časa t . Zelena krivulja je najboljša eksponentna prilagoditvena funkcija (enačba (29)). Difuzijska konstanta za ogljikov dioksid znaša $\lambda_{CO_2} = (0,006 \pm 0,001) h^{-1}$, začetni delež ogljikov dioksid pa $w_{p0} = (28,2 \pm 0,2) \%$.

Izmerjene difuzijske konstante λ za vse tri uporabljene pline za difuzijo skozi PVC stene merilne posode z debelino d lahko pretvorimo tudi v razpolovne difuzijske čase. Razpolovni difuzijski čas je mnogo bolj poveden od difuzijske konstante, saj nam eksplicitno pove, v kolikšnem času se začetna koncentracija plina v posodi razpolovi. Za primerjavo rezultatov meritev z objavljenimi podatki pretvorimo dobljeni rezultat še v difuzijski koeficient D ($\lambda = 2D/d^2$). Vsi rezultati so skupaj z objavljenimi podatki za difuzijski koeficient iz [12] prikazani v preglednici 2.

Od treh plinov, ki smo jih uporabili, je v zadnjih časih najpogosteje raziskovana in objavljena difuzija vodika. Naš izmerjen (efektivni) difuzijski koeficient za H_2 skozi PVC steno in spoje merilnega sistema (ter skozi sisteme ventilov in vgrajenih elementov) je primerljiv z objavljenimi vrednostmi za polimera polietilen (LDPE) in PVC [12-14], za dva velikostna razreda manjši od difuzije v jeklih (feritih) [5], ter za 5 do 6 velikostnih razredov manjši od koeficienta difuzije v poroznih snoveh [3]. V primeru, ko uporabimo za izračun izmerjenih deležev H_2 iz slike 6b enačbo (27), ki velja za popolnoma razmejena vodik in zrak v posodi, se izmerjena

vrednost difuzijskega koeficient D poveča za 2-3 krat in se dodatno približa objavljeni vrednosti iz preglednice 2. Podobna ugotovitev velja tudi za He. Tako lahko ugotovimo, da se po določenem daljšem obdobju vodik in helij ločita od zraka in nastaneta dva ločena predela.

Zmanjševanje deleža CO_2 v merilni posodi (slika 11b) je posledica hkratnega izenačevanja deležev kisika (O_2), dušika (N_2) in ogljikovega dioksida (CO_2) v merilni posodi z njihovimi deleži v okoliškem zraku. Izmerjeni koeficient difuzije tako odslikava vsoto difuzijskih koeficientov vseh treh naštetih plinov in ne samo CO_2 iz preglednice 2.

Iz navedenih primerjav lahko sklepamo, da so uporabljeni plini difundirali iz merilne posode v okolico pretežno skozi njene PVC stene. Razlike med izmerjenimi in objavljenimi vrednostmi iz preglednice 2 (predvsem H_e) pripišemo morebitnim primesem ali premazom na PVC steni ter nenatančnosti merske metode.

Preglednica 2. Izmerjene vrednosti difuzijske konstante (λ), razpolovnega difuzijskega časa ($t_{1/2}$) in difuzijski koeficient (D) za difuzijo H_2 , He in CO_2 skozi 2 mm debelo steno PVC merilne posode ter objavljene vrednosti koeficienta difuzije skozi trden PVC [12]. Vrednosti iz literature smo določili iz objavljenih točk na logaritemskem grafu, zato ocenjujemo njihovo natančnost na 10 %.

MERITVE	H_2	He	CO_2
$\lambda [h^{-1}]$	$0,022 \pm 0,002$	$0,021 \pm 0,002$	$0,006 \pm 0,001$
$t_{1/2} [h]$	32 ± 3	33 ± 3	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^2$
$D [m^2s^{-1}]$	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-11}$	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-11}$	$(3,2 \pm 0,6) \cdot 10^{-12}$
VREDNOSTI IZ LITERATURE [12]			
$D [m^2s^{-1}]$	$(5,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-11}$	$(2,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-10}$	$(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-13}$

5 Zaključek

V diplomskem seminarju smo opisali izdelavo in umeritev merilnega sistema za natančno merjenje hitrosti ultrazvoka v plinih. Pokazali smo, da je mogoče z meritvijo hitrosti UZ v zraku pri sobni temperaturi že na dolžini približno 60 cm zelo natančno določiti delež dodatnega primešanega plina. Pri tem je natančnost merilne metode odvisna od razmerja molskih mas zraka in dodanega plina. Pri uporabljenih H_2 in He so tako spodnje meje zanesljive zaznave deleža dodanega plina (približno 3 %) nekoliko nižje kot pri CO_2 (približno 5 %). Na osnovi boljšega ujemanja s teoretičnimi vrednostmi pri večjih deležih smo potrdili domnevo, da sta v merjenem času (10 – 15 minut) oba plina ostala enakomerno premešana po celotni prostornini merilne posode in da se nista razmejila.

Z daljšim neprekinjenim merjenjem hitrosti UZ skozi mešanico zraka in dodanega plina smo potrdili eksponentno časovno upadanje deleža dodanega plina. Na tej osnovi smo določili difuzijski koeficient za H_2 , He in CO_2 za uporabljeni merilni sistem. Izmerjene vrednosti se nahajajo v okviru objavljenih vrednosti za primerljive materiale v pregledani literaturi. Ob tem

smo v analizo ključili še drugi opazovani proces: zmanjševanje deleža dodanega plina v posodi zaradi tlačnega toka, ki je nastajal ob nihanju zunanega zračnega tlaka in nepopolnem tesnjenju merilnega sistema. Izkazalo se je, da ima ta tok majhen učinek na analizo difuzije pri H₂ in He, medtem ko ga pri CO₂ v okviru natančnosti merske metode ne zaznamo.

Rezultati predstavljene raziskave so uporabni na področju rentgenske absorpcijske spektroskopije plinastih vzorcev, na področju vzdrževanja inertne atmosfere (helij, argon), na zelo aktualnih raziskavah shranjevanja vodika in še druge. Difuzijo vodika in helija bi lahko podrobneje raziskali, tako da bi našli časovno obdobje, v katerem se plina z zrakom ločita in nista več pomešana, ampak nastaneta dva ločena predela. Poleg tega je opisan eksperiment mogoče uporabiti tudi za didaktične namene in ga nadgraditi tudi z uporabo drugih dodanih plinov ter z uporabo merilne posode iz drugačnih materialov.

Viri in literatura

- [1] J. Strnad, *Fizika 1, 1. del – Mehanika, toplota* (DMFA, Ljubljana, 2016).
- [2] R. Hauko, M. Dajnko, D. Gačević, P. Marinko, M. Potrč in R. Repnik, *From speed of sound to vapour pressure: an undergraduate school experiment as an example of systematic error research*, *Eur. J. Phys.* **43**, 045003 (2022).
- [3] J. C. Yang, W. M. Pitts, M. Fernandez in K. Prasad, *Measurements of effective diffusion coefficients of helium and hydrogen through gypsum*, *Int. J. Hydrog.* **38**, 8125 (2013).
- [4] The Engineering ToolBox, *Air – Diffusion Coefficients of Gases in Excess of Air*, dostopno na https://www.engineeringtoolbox.com/air-diffusion-coefficient-gas-mixture-temperature-d_2010.html (pridobljeno 1. 8. 2023).
- [5] S. S. Babu, M. Muruganant, Z. Feng, M. L. Santella in ostali, *Hydrogen permeability and Integrity of hydrogen transfer pipelines*, dostopno na <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/articles/hydrogen-permeability-and-integrity-hydrogen-transfer-pipelines> (pridobljeno 1. 8. 2023).
- [6] The Engineering ToolBox, *Gases Solved in Water - Diffusion Coefficients*, dostopno na https://www.engineeringtoolbox.com/diffusion-coefficients-d_1404.html (pridobljeno 1. 8. 2023).
- [7] G. O. Nelson, *Gas mixtures – Preperation and Control* (Lewis Publishers, Monterey, 1992).
- [8] *Vernier science education*, dostopno na na <https://www.vernier.com/> (pridobljeno 1. 8. 2023).
- [9] *Arduino*, dostopno na <https://www.arduino.cc/> (pridobljeno 1. 8. 2023).
- [10] S. Herrmann, H.-J. Kretschmar in D. P. Gatley, *Thermodynamic Properties of Real Moist Air, Dry Air, Steam, Water, and Ice (RP-1485)*, *HVAC&R Res.* **15**, 961 (2009).
- [11] D. R. Lide in ostali, *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, 2005).
- [12] A. R. Berens, *The Diffusion of Gases and Vapors in Rigid PVC*, *J. Vinyl Technol.* **1**, 8 (1979).
- [13] N. C. Menon, A. M. Kruizenga, K. J. Alvine, C. San Marchi, A. Nissen, in K. Brooks, *Behaviour of Polymers in High Pressure Environments as Applicable to the Hydrogen Infrastructure*, v

Volume 6B: Materials and Fabrication (American Society of Mechanical Engineers, Vancouver, British Columbia, Canada, 2016), p. V06BT06A037.

[14] C. S. Marchi in Sandia National Laboratories, *Technical Reference on Hydrogen Compatibility of Materials*, dostopno na https://h2tools.org/sites/default/files/8100TechRef_polymers.pdf (pridobljeno 1. 8. 2023).